

PHILIPS TECHNISCH TIJDSCHRIFT

JAARGANG 29, 1968, no. 2

Non-polaire elektrolytcondensatoren

J. C. W. Kruishoop

Elektrolytcondensatoren hebben het voordeel van een grote capaciteit bij een relatief klein volume. Ze worden dan ook op zeer grote schaal toegepast, b.v. als afvlakcondensatoren in gelijkrichters voor radio toestellen. Voor vele andere toepassingen — met name die waarbij wisselspanning op de condensator komt te staan — kwamen zij echter tot nu toe niet in aanmerking, aangezien dit type condensator slechts op één wijze gepoold mocht worden. Een verdere ontwikkeling is de in onderstaand artikel beschreven non-polaire elektrolytcondensator, die dit nadeel niet meer heeft en die dezelfde relatief grote capaciteit heeft als de conventionele elektrolytcondensator.

In dit artikel beschrijven we een nieuw soort elektrolytcondensator die, in tegenstelling met de conventionele elektrolytcondensatoren, in beide richtingen gepoold mag worden, en die wij non-polair hebben genoemd. Deze eigenschap wordt verkregen door toepassing van speciale soorten elektrolyt, die in hoofdzaak moeten voldoen aan de volgende eisen: het ontbreken van waterstofionen, en het vermogen tot herstel van het diëlektricum in beide richtingen van de spanning. Een voorbeeld van zo'n elektrolyt is een oplossing van watervrij calciumnitraat in pyridine. Voorafgaand wordt een inleiding gegeven over de vervaardiging en enkele belangrijke eigenschappen van conventionele elektrolytcondensatoren en wordt het mechanisme besproken dat de oorzaak is van hun polair-zijn.

De conventionele elektrolytcondensator

Elektrolytcondensatoren hebben bij een relatief klein volume een grote capaciteit (men kan waarden realiseren van ongeveer 1 μF tot 1 F), en ze vinden om deze reden veelvuldig toepassing in elektrische en elektronische schakelingen. Onderzoek aan elektrolytcondensatoren is dan ook bij Philips reeds verricht sinds 1932^[1]. Fig. 1 toont het verschil in grootte van een papiercondensator en een elektrolytcondensator met een zelfde capaciteit (en werkspanning).

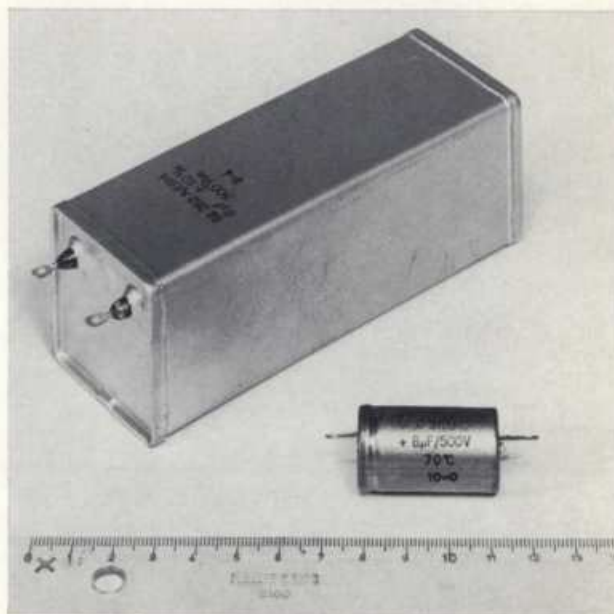


Fig. 1. Een papiercondensator (boven) en een elektrolytcondensator (rechts onder) met een zelfde capaciteit en werkspanning.

In fig. 2 is de elektrolytcondensator schematisch afgebeeld: twee elektrodes in een elektrolytoplossing, waarvan één (elektrode A) is bedekt met een dunne, isolerende oxidelaag. Deze oxidelaag fungeert als het

Drs. J. C. W. Kruishoop, medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

[1] Zie b.v. W. Ch. van Geel en A. Claassen, Philips techn. T. 2, 65, 1937.

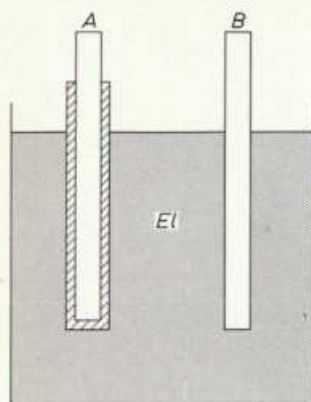


Fig. 2. Schema van een conventionele elektrolytcondensator. *A* elektrode bedekt met een isolerende oxidehuid. *B* tegenelektrode. *El* elektrolyt. De elektrodes zijn meestal van aluminium. Als elektrolyt gebruikt men vaak water of glycol waarin een mengsel van boorzuur en natrium- of ammoniumbooraat is opgelost.

diëlektricum en wordt ingesloten door de elektrode *A* en het elektrolyt *El*, die fungeren als de platen van een condensator. Elektrode *B* dient slechts als contact voor de aansluiting naar buiten. We zullen voortaan de elektrode *A* als de geoxideerde elektrode en elektrode *B* als de tegenelektrode aanduiden. Zoals bekend, is de capaciteit van een condensator:

$$C = \frac{\epsilon A}{3,6 \pi d},$$

waarin *C* de capaciteit (in picofarads), ϵ de diëlektrische constante, *A* de oppervlakte (in cm²) en *d* de dikte (in cm) van de diëlektrische laag voorstelt. De grote capaciteit van elektrolytcondensatoren wordt vooral veroorzaakt doordat de dikte *d* zeer klein is (0,01-1 μm), terwijl de laag toch bestand is tegen doorslag bij de gebruikte spanningen.

Om een dergelijke diëlektrische laag te verkrijgen, wordt een geschikt metaal — in de praktijk meestal aluminium, en ook tantaal — elektrolytisch geoxideerd. Deze oxidatie stelt men zich als volgt voor (fig. 3). Men geeft het metaal een positieve spanning ten opzichte van het elektrolyt, en wel een hogere spanning dan waarvoor men de gereede condensator wil gebruiken. Uit het metaal migreren de metaalionen door de reeds van nature aanwezige oxidehuid onder invloed van het elektrische veld tussen metaal en elektrolyt. Aan de

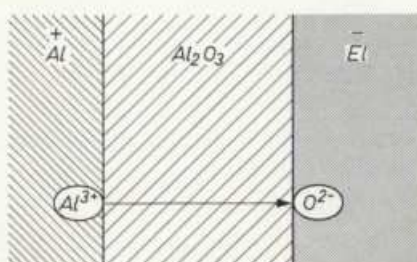


Fig. 3. Schematische voorstelling van de anodische oxidatie van aluminium.

elektrolytkant verenigen deze ionen zich met de zuurstof van de anionen uit het elektrolyt, waardoor de oxidehuid tot de vereiste dikte aangroeit [2]. In fig. 4 is het verband geschetst tussen de veldsterkte *F* en de stroomdichtheid *J* die met dit migratieproces gepaard

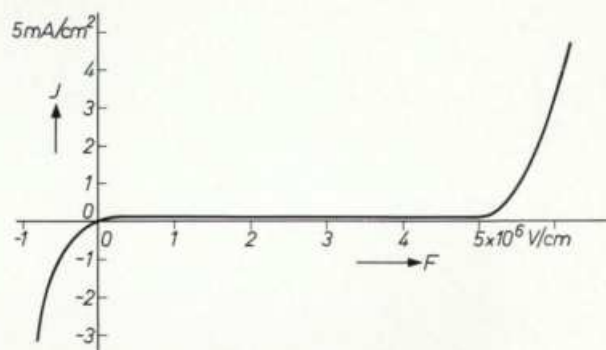


Fig. 4. De stroomdichtheid *J* als functie van de veldsterkte *F*, gemeten aan een door anodische oxidatie van aluminium gevormde oxidehuid.

gaat. In deze figuur zien wij dat bij een veldsterkte die groter is dan 5×10^6 V/cm er een aanzienlijke stroom vloeit en dus de oxidehuid aangroeit; dit bepaalt derhalve de minimale veldsterkte die nodig is voor de vervaardiging van de condensator. Bij een kleinere waarde dan 5×10^6 V/cm is de stroom, en dus het aangroei van de oxidehuid, verwaarloosbaar; met andere woorden de stroom wordt geblokkeerd. Bij waarden van *F* tussen deze waarde en nul is de oxidehuid stabiel en bruikbaar als diëlektricum. Deze waarde van 5×10^6 V/cm is ongeveer een factor tien hoger dan de doorslagveldsterkte van de meeste andere diëlektrische materialen. Dit komt door de zelfherstellende werking (self-healing) van de elektrolytcondensator: in geval van beschadiging (doorslag) groeit de oxidehuid ter plaatse weer aan door oxidatie van het onderliggende metaal. De maximaal toegestane spanning $V_{\max}$ in een gereede elektrolytcondensator hangt af van de dikte van de oxidelaag en varieert in de praktijk van 6 tot 500 V. Bij een gelijkblijvende oppervlakte is het produkt $CV_{\max}$ van toelaatbare spanning en capaciteit ongeveer constant.

Echter, reeds bij een betrekkelijke kleine veldsterkte van tegengesteld teken vloeit er een grote lekstroom, die de oxidehuid blijvend beschadigt en kortsluiting doet ontstaan. De oorzaak hiervan zal behandeld worden in het volgende hoofdstuk.

Voor toepassingen waarvoor het een bezwaar is dat de condensator slechts op één wijze gepoold mag worden, gebruikt men vanouds zg. bipolaire elektrolytcondensatoren, die in principe bestaan uit twee conventionele elektrolytcondensatoren die zodanig in serie

geschakeld zijn dat de stroom in beide richtingen wordt geblokkeerd. Deze verbetering gaat echter ten koste van het $CV_{\max}$ -produkt, dat daardoor ongeveer een factor twee verkleind wordt (fig. 5). De non-polaire elektrolytcondensator heeft dit laatste nadeel niet.



Fig. 5. De combinatie van twee tegen elkaar in geschakelde conventionele elektrolytcondensatoren is bruikbaar voor beide richtingen van de spanning (bipolair). De capaciteit hiervan is echter maar de helft van een afzonderlijke condensator. Om dezelfde capaciteit te verkrijgen, moet derhalve een tweede bipolaire combinatie hieraan parallel geschakeld worden.

Waarom is het polair-zijn van de conventionele elektrolytcondensator te wijten?

Het polair-zijn van de conventionele elektrolytcondensator heeft aanleiding gegeven tot vele onderzoeken en heeft vele tegenstrijdige theorieën doen ontstaan [3]. We willen ons hier echter beperken tot onze eigen opvattingen [4].

De elektrolyten die in conventionele elektrolytcondensatoren gebruikt worden, bevatten alle waterstofionen. Wordt een voldoende hoge spanning aangelegd in de *doorlaatrichting* (d.i. voor het gebruik als condensator de verkeerde richting; de geoxideerde elektrode is dan negatief), dan kunnen de waterstofionen door de oxidehuid migreren en ontladen worden aan het grensvlak tussen metaal en oxide [5] (fig. 6). Dit mechanisme is ons vooral duidelijk geworden door onze onderzoeken aan geoxideerde *tantaalelektrodes*. Het voordeel van tantaal voor dit onderzoek is dat het oxide Ta_2O_5 chemisch stabiel is dan Al_2O_3 , waardoor wij meer vrijheid hadden in de keuze van elektrolyt dan in geval van aluminium. Bij deze onderzoeken bleek dat de aanvankelijke stroom van waterstofionen, die wij de primaire doorlaatstroom hebben

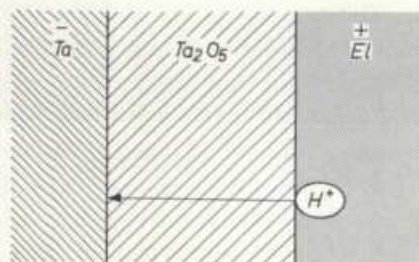


Fig. 6. Stroomgeleiding in de doorlaatrichting bij een Ta/ Ta_2O_5 -elektrode. Het blijkt dat hieraan een migratie van waterstofionen ten grondslag ligt. Hetzelfde geldt ook voor Al/ Al_2O_3 -elektrodes.

genoemd, sterk afhankelijk was van de dikte van de oxidehuid bij een gegeven spanning. Na enige tijd wordt de oxidehuid plaatselijk opgeblazen door de druk van het ontstane waterstofgas, waardoor er kortsluiting ontstaat tussen elektrode en oplossing. Dit verklaart waarom de „secundaire doorlaatstroom”, die na enige tijd optreedt, veel groter is en nagenoeg onafhankelijk van de dikte van de oxidehuid.

In een goed gekozen elektrolyt zijn echter geen *negatieve* ionen aanwezig die, bij tegengesteld gepoolde condensator, door de oxidehuid zouden kunnen migreren. Bij aanleggen van spanning in deze *keerrichting* vloeit er derhalve weinig of geen stroom en is de condensator als zodanig bruikbaar.

Om de bovenstaande theorie over de gelijkrichtwerking van de elektrolytcondensator te bewijzen, hebben wij veel aandacht besteed aan de vraag of de primaire doorlaatstroom een stroom was van waterstofionen of van elektronen (evtl. gaten). De mogelijkheid dat andere ladingdragers deze stroom door de oxidehuid veroorzaken, was vrij eenvoudig uit te sluiten om de volgende redenen:

- a) De metaal- en zuurstofionen die deel uitmaken van de oxidehuid zijn slechts beweeglijk bij een veldsterkte die veel hoger is dan die welke gebruikt wordt in de doorlaatrichting (zie fig. 4). Bovendien zou door de verplaatsing van deze ionen in de doorlaatrichting de oxidehuid worden afgebroken en dus dunner moeten worden. Dit is nooit waargenomen.
- b) De mogelijkheid dat andere ionen dan waterstofionen die voorkomen in het elektrolyt de primaire doorlaatstroom zouden veroorzaken, kan uitgesloten worden door variatie van de elektrolytsamenstelling; de gelijkrichtwerking blijft hierbij bestaan.

Om te kunnen onderscheiden of de geleiding plaatsvindt door waterstofionen of door elektronen (of door beide), hebben we gebruik gemaakt van methodes uit de elektrochemie. We kunnen namelijk de elektrolytcondensator ook opvatten als een elektrochemische cel. Wordt door deze cel een doorlaatstroom gestuurd, dan vinden er elektrochemische reacties plaats. Voor de ge-

[2] In de laatste tijd is het waarschijnlijk geworden dat ook zuurstofionen in tegengestelde richting door de oxidehuid kunnen migreren. Dit maakt evenwel voor het aangroeien van de laag geen wezenlijk verschil.

[3] L. Young, Anodic oxide films, Academic Press, Londen 1961. D. A. Vermilyea, Adv. Electrochem. electrochem. Engn. 3, 211, 1963.

Extended Abstracts of the Spring Meeting of the Electrochemical Society, Dallas 1967, Dielectrics and Insulation Division.

W. S. Goruk, L. Young en F. G. R. Zobel, Ionic and electronic currents at high fields in anodic oxide films, in: Modern Aspects of Electrochemistry No. 4 (red. J. O'M. Bockris), Butterworths, Londen 1966, blz. 176-250.

[4] Wordt binnenkort gepubliceerd in J. Electrochem. Soc.

[5] Argumenten voor deze opvatting zijn samengevat in: A. Middehoek, J. Electrochem. Soc. 111, 379, 1964.

oxideerde elektrode bestaan er de volgende mogelijkheden:

a) Als de oxidehuid een elektronengeleider is, vindt er aan het oppervlak van deze huid een zg. redox-reactie plaats, b.v. bij aanwezigheid van Fe^{3+} -ionen:



Het potentiaalverschil tussen de elektrode en de oplossing hangt dan af van de redoxpotentiaal van het elektrolyt. Deze redoxpotentiaal is een maat voor het gemak waarmee de elektrochemische reductiereactie plaatsvindt. Voor de meting hiervan gebruiken we als tegenelektrode b.v. een kalomelektrode, dat is een elektrode waarvan het potentiaalverschil met het elektrolyt onafhankelijk is van de samenstelling van het elektrolyt (standaardelektrode). Indien er uitsluitend elektronengeleiding door de oxidehuid zou plaatsvinden, is het spanningsverschil tussen de geoxideerde elektrode en de kalomelektrode gelijk aan de redoxpotentiaal plus een constante, die afhankelijk is o.a. van de grootte van de doorlaatstroom. Door de elektrolytsamenstelling en daarmee de redoxpotentiaal bij constante doorlaatstroom te variëren, kan dan vastgesteld worden, of en voor welk gedeelte er elektronengeleiding door de oxidehuid plaatsvindt.

b) Als de oxidehuid waterstofionen geleidt, betekent dit dat het elektrolyt-oxidegrensvlak selectief doorlatend is voor waterstofionen. De elektrode is dan niet wezenlijk verschillend van andere selectief doorlatende membraanelektrodes, zoals b.v. de glaselektrode. In dit geval zal het spanningsverschil tussen de geoxideerde elektrode en de kalomelektrode afhangen van de waterstofionenconcentratie in het elektrolyt, en wel zal dit potentiaalverschil toenemen met 0,059 V per eenheid waarmee de pH verandert, juist als bij een glaselektrode. Ook dit kan experimenteel geverifieerd worden door bij constante stroom en redoxsamenstelling van het elektrolyt de pH te variëren.

De uitvoering van de experimenten vereiste nog speciale maatregelen o.m. in verband met de instabiliteit van de oxidehuid bij belasting in doorlaatrichting. Na elke meting bij een constante doorlaatstroom werd de oxidelaag gedurende enkele seconden op een keerspanning gehouden die zo hoog werd gekozen dat de oxidehuid niet aangroeide, maar wel eventuele beschadigingen hersteld werden. Deze procedure werd gedurende de gehele meetperiode gehandhaafd. Verder werd telkens bij een zelfde doorlaatstroom het verschil gemeten van de doorlaatspanning over twee elektrolytcondensatoren die alleen in de samenstelling van het elektrolyt verschilden. De elektrolytsamenstelling werd bij de ene constant gehouden en bij de andere gevarieerd wat betreft de pH en de redoxpotentiaal. Doordat de geoxideerde elektrodes identiek zijn, werd aldus

de tijdsafhankelijkheid van de doorlaatspanning, die samenhangt met trage polarisatie-effecten in de oxidehuid, geëlimineerd. Als tegenelektrode voor de stroomtoevoer werd platina gebruikt. Een kalomelektrode diende telkens voor de meting van de doorlaatspanning. Ondanks de diverse beschreven maatregelen werden alleen reproduceerbare resultaten verkregen met dunne oxidehuidjes ($< 40 \text{ nm}$) en kleine doorlaatstromen ($< 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Het resultaat van deze metingen wees uit dat de doorlaatspanning uitsluitend afhankelijk was van de pH en niet van de redoxpotentiaal^[6], zodat hiermee is aangetoond dat de primaire doorlaatstroom door de Ta_2O_5 -laag bestond uit waterstofionen.

Onderzoek aan elektrolyten waarin geen waterstofionen voorkomen

Gezien de voorafgaande beschouwingen, lag het voor de hand om te onderzoeken wat het gedrag van elektrolytcondensatoren is bij toepassing van elektrolyten waarin geen waterstofionen voorkomen. De oplosmiddelen moeten hierbij polair zijn (d.w.z. de moleculen moeten een permanent dipoolmoment bezitten) om goed geleidende oplossingen te kunnen maken. Een voorbeeld van zo'n oplosmiddel, waarmee wij veel experimenten hebben gedaan, is pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Pyridine bevat geen waterstofionen, is een zeer stabiele verbinding en heeft een goed oplozend vermogen voor vele zouten, die er gedeeltelijk in ionen worden gesplitst, zodat de oplossingen geleiden. Speciaal de nitraten waren voor ons van belang, omdat bleek dat aluminium, en ook tantaal, in dergelijke oplossingen anodisch geoxideerd kon worden. De eigenschappen van de aldus verkregen oxidehuiden in de keerrichting bleken ongeveer dezelfde te zijn als in conventionele elektrolyten.

Het elektrisch gedrag in de andere richting (dus als de geoxideerde elektrode negatief is) bleek nu evenwel sterk af te hangen van de aard van het kation. We kunnen daarbij de volgende gevallen onderscheiden, waarbij we bedenken moeten dat vele nitraten niet vrij van kristalwater te bereiden zijn, of onoplosbaar zijn in pyridine, en daarom niet verder onderzocht zijn:

a) Nitraten van Li en Na geven een grote lekstroom bij een negatieve spanning van de geoxideerde elektrode. Naar analogie van het gedrag van Li^+ - en Na^+ -ionen in glas vermoeden wij dat deze ionen door de oxidehuid migreren. Dat dit niet waargenomen is in elektrolyten waarin waterstofionen voorkomen, kan verklaard worden door de veel grotere beweeglijkheid van het waterstofion, waardoor de spanning over de oxidehuid te

[6] De redoxpotentiaal werd voor dit doel over een interval van niet minder dan 1 volt gevarieerd.

laag is om Li en Na te laten migreren.

b) Nitraten van zware metalen als Ag en Pb geven eveneens een grote lekstroom bij negatieve spanning van de geoxideerde elektrode, die nu evenwel gepaard gaat met een afscheiding van de metalen op discrete plaatsen op de oxidehuid. De ionen van deze metalen (met uitzondering van Ag) vertonen geen grote beweeglijkheid in glas, en op grond hiervan wordt aangenomen dat ze niet door de oxidehuid migreren. Het optreden van een grote lekstroom moet in deze gevallen waarschijnlijk toegeschreven worden aan doorslag op zwakke plaatsen, waarop vervolgens afzetting van het metaal plaatsvindt.

c) Nitraten van grote organische ionen, b.v. tetraethylammoniumnitraat $[N(C_2H_5)_4]^+NO_3^-$. De eerste minuten is de lekstroom zeer klein; daarna neemt deze langzaam toe. De verklaring hiervan is, dat het zeer grote tetra-ethylammonium-ion niet in staat is door de gave oxidehuid heen te migreren. Ook in dit geval treedt na enige tijd op zwakke plaatsen in de oxidehuid doorslag op en daardoor ontstaat op een toenemend aantal punten kortsluiting tussen metaal en elektrolyt. Echter, anders dan bij de zware metalen zijn de organische verbindingen die ontstaan bij de ontlading van tetra-ethylammonium-ionen geen goede geleiders, zodat de lekstroom aanvankelijk klein blijft.

d) Zoals wij reeds opmerkten, is een van de oorzaken waardoor de oxidehuiden bij een *positief* gepoolde geoxideerde elektrode zulke hoge veldsterkten kunnen doorstaan, de zelfherstellende werking van de elektrolytcondensator. In geval van doorslag wordt de huid gerepareerd door verdergaande anodische oxidatie van het onderliggende metaal. In de gevallen (a), (b) en (c) ontbreekt een dergelijke zelfherstellende elektrode-reactie als de geoxideerde elektrode *negatief* gepoold wordt.

Deze reactie is wel aanwezig bij gebruik van calciumnitraat. Reeds bij elektrolyse met een willekeurig metaal zonder isolerende oxidehuid als katode wordt een isolerende laag gevormd van calciumoxide, die onoplosbaar is in pyridine. Deze zelfde elektrode-reactie kan nu benut worden om een geoxideerde aluminiumelektrode te beschermen tegen doorslag bij een negatieve spanning van de geoxideerde elektrode.

In een latere fase van het onderzoek, met andere oplosmiddelen dan pyridine, bleek dat ook nitraten van Mg, Sr, Ba, enz. in staat zijn tot zo'n zelfherstellende elektrode-reactie.

Het realiseren van non-polaire elektrolytcondensatoren

De zojuist genoemde categorie elektrolyten is geschikt voor het maken van een non-polaire elektrolytcondensator. Gebruiken we een dergelijk elektrolyt, dan verkrijgen we een condensator die in beide richtin-

gen gepoold mag worden en relatief veel kleiner is dan de bipolaire elektrolytcondensator.

Voor het elektrolyt van een dergelijke condensator waren de volgende eigenschappen nodig en in de meeste gevallen voldoende:

- Afwezigheid van water en andere oplosmiddelen waarin waterstofionen voorkomen, zoals alcoholen.
- Goed geleidingsvermogen; hiervoor moeten de oplosmiddelen polair zijn.
- Afwezigheid van alle kationen behalve ionen van Mg, Ca, Sr, Ba, Al en zeldzame aarden, die nodig zijn voor herstel van het diëlektricum als de geoxideerde elektrode negatief is.
- Aanwezigheid van oxiderende anionen — vooral NO_3^- -ionen — voor herstel van het diëlektricum als de geoxideerde elektrode positief is.

Voorts zijn een hoog kookpunt, een laag stolpunt en chemische stabiliteit wenselijk.

Elektrolyten die aan deze eisen voldoen, waarmee de lekstromen in beide stroomrichtingen voldoende klein kunnen worden gemaakt, en die een kleine soortelijke weerstand hebben, zijn b.v. oplossingen van calcium- of magnesiumnitraat in dimethylacetamide of in dimethylsulfoxide. Als metaal voor de te oxideren elektrode voldoet aluminium veruit het beste. Aluminiumoxidehuiden verdragen in een geschikt gekozen elektrolyt bij een negatieve spanning nagenoeg dezelfde veldsterkte als bij een positieve spanning. De veldsterkte die tantaaloxidehuiden bij een negatieve spanning verdragen, is slechts 30% van die welke ze bij positieve spanning doorstaan. De oorzaak hiervan wordt nog niet begrepen.

Voor de fabricage van non-polaire condensatoren kan hetzelfde procédé toegepast worden als voor de fabricage van conventionele elektrolytcondensatoren, waarbij alleen in de laatste fase van de fabricage het conventionele elektrolyt vervangen wordt door een van de hier beschreven elektrolyten.

De overige eigenschappen van non-polaire elektrolytcondensatoren zijn ongeveer dezelfde als die van de conventionele.

Samenvatting. Non-polaire elektrolytcondensatoren hebben het voordeel van de conventionele elektrolytcondensatoren dat de capaciteit groot is bij een relatief klein volume, en ze hebben niet het nadeel dat ze slechts op één wijze gepoold mogen worden. Aangetoond wordt dat de grote lekstroom in de doorlaatricting van de conventionele elektrolytcondensator veroorzaakt wordt doordat waterstofionen van het elektrolyt door de oxidehuid van de elektrode migreren. Onderzocht is het gedrag van elektrolytcondensatoren waarin elektrolyten zonder waterstofionen werden gebruikt. Bij een geschikte keuze van oplosmiddel en zout kan een condensator verkregen worden die in beide richtingen van de spanning een kleine lekstroom en zelfherstellende eigenschappen vertoont. Voor de zelfherstellende werking in de ene richting bleken oplossingen van nitraten in b.v. pyridine heel geschikt te zijn; voor de zelfherstellende werking in de andere richting waren nodig ionen van Mg, Ca, Sr, Ba, Al of zeldzame aardmetalen.

Een universele vectorcardiograaf

In de normale elektrocardiografie wordt het tijdens de hartslag optredende potentiaalverschil tussen twee punten aan het oppervlak van het menselijk lichaam als functie van de tijd geregistreerd. Een aantal van deze cardiogrammen, opgenomen voor verschillende puntenparen (zg. afleidingen), licht de arts in over eventuele afwijkingen van de hartwerking.

Het inzicht dat ook de fazeverschillen tussen de van verschillende afleidingen verkregen tijdfuncties van belang zijn, heeft geleid tot de vectorcardiografie^[1]. Zet men nl. de potentiaalverschillen van twee afleidingen tegen elkaar uit, dan krijgt men een soort Lissajous-figuur, waarop men ook de tijdschaal kan markeren en die dan de informatie over de hartwerking op andere wijze presenteert. Het blijkt dat de Lissajous-figuren in eerste benadering voor alle mogelijke puntenparen als projecties van een zelfde, het onderzochte hart karakteriserende, ruimtekromme kunnen worden opgevat. De radiusvector van deze ruimtekromme noemt men de momentane hartvector: de variatie van de hartvector tijdens de hartslag wordt door de ruimtekromme aanschouwelijk gemaakt.

Dit zg. vectorcardiogram blijkt een waardevol diagnostisch hulpmiddel te zijn, daar het nauw gecorreleerd is met de al of niet pathologische werking van het menselijk hart. Afzonderlijke lussen in het vectorcardiogram beantwoorden aan de verschillende fazen van de hartslag, die elk een piek in een gewoon cardiogram veroorzaken; zie fig. 1. De niet-gespecialiseerde arts kan het vectorcardiogram gemakkelijker leren interpreteren dan het gewone elektrocardiogram. Voorts heeft het vectorcardiogram voordelen voor het onderkennen van een aantal hartafwijkingen; voor het onderzoek van ritmestoornissen blijft het normale elektrocardiogram het beste hulpmiddel. Beide methodes vullen elkaar aan.

Bij de Medische Dienst der N.V. Philips te Eindhoven is thans een experimentele apparatuur in gebruik genomen die in het Natuurkundig Laboratorium is ontwikkeld en die het voor de arts zeer eenvoudig mogelijk maakt, het vectorcardiogram in verschillende vormen af te beelden en te bestuderen (fig. 2). We geven een korte beschrijving van dit apparaat. (We moeten wel erbij vermelden dat het niet in de handel verkrijgbaar is.)

Op de te onderzoeken patiënt worden op geschikt gekozen plaatsen een aantal elektrodes aangebracht waaraan tegelijkertijd drie of meer onderling onafhankelijke afleidingen worden ontleend. Hiermee kan men Lissajous-figuren als bovengenoemd produceren.

Voor de interpretatie is het echter gewenst dat deze worden herleid tot projecties van de door de hartvector beschreven ruimtekromme op de drie vlakken van een rechthoekig coördinatensysteem (X , Y , Z). Hiertoe wordt een lineaire transformatie toegepast, d.w.z. met behulp van een mengschakeling worden bepaalde fracties van de potentiaalverschillen van alle afleidingen bij elkaar opgeteld, waardoor men signalen verkrijgt die evenredig zijn met de componenten X , Y en Z van de hartvector. De juiste fracties van elk der oorspronkelijke signalen bij een gekozen stel afleidingen zijn empirisch bepaald; de hiervoor nodige coëfficiënten zijn verdisconteerd in de weerstanden van de mengschakeling, waaraan de signalen, na versterkt te zijn, worden toegevoerd. Telkens twee van de componenten X , Y en Z worden aan de afbuigplaten van een katodestraalbuis toegevoerd, zodat op de schermen van de drie gebruikte katodestraalbuizen de gevraagde projecties van het vectorcardiogram worden afgebeeld.

Momenteel bestaan er verschillende internationaal gangbare afleidingssystemen. Het aantal afleidingen hangt af van het toegepaste systeem. De door ons geconstrueerde vectorcardiograaf biedt de mogelijkheid tot het toepassen van maximaal zes afleidingen. Hiervan gebruik makende, heeft de arts de vrijheid om te kiezen uit twee gangbare, reeds ingebouwde afleidingssystemen (het Frank-systeem en het Burger-Wilson-systeem) en een derde, door hemzelf te bepalen systeem. Desge-

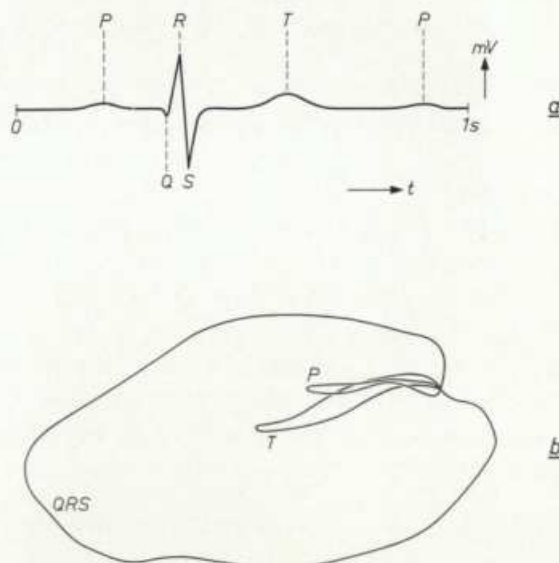


Fig. 1. a) Gewoon elektrocardiogram. b) Perspectivische schets van een vectorcardiogram. De pieken in het gewone cardiogram zijn op dezelfde wijze aangeduid als de ermee overeenkomende lussen in het vectorcardiogram.

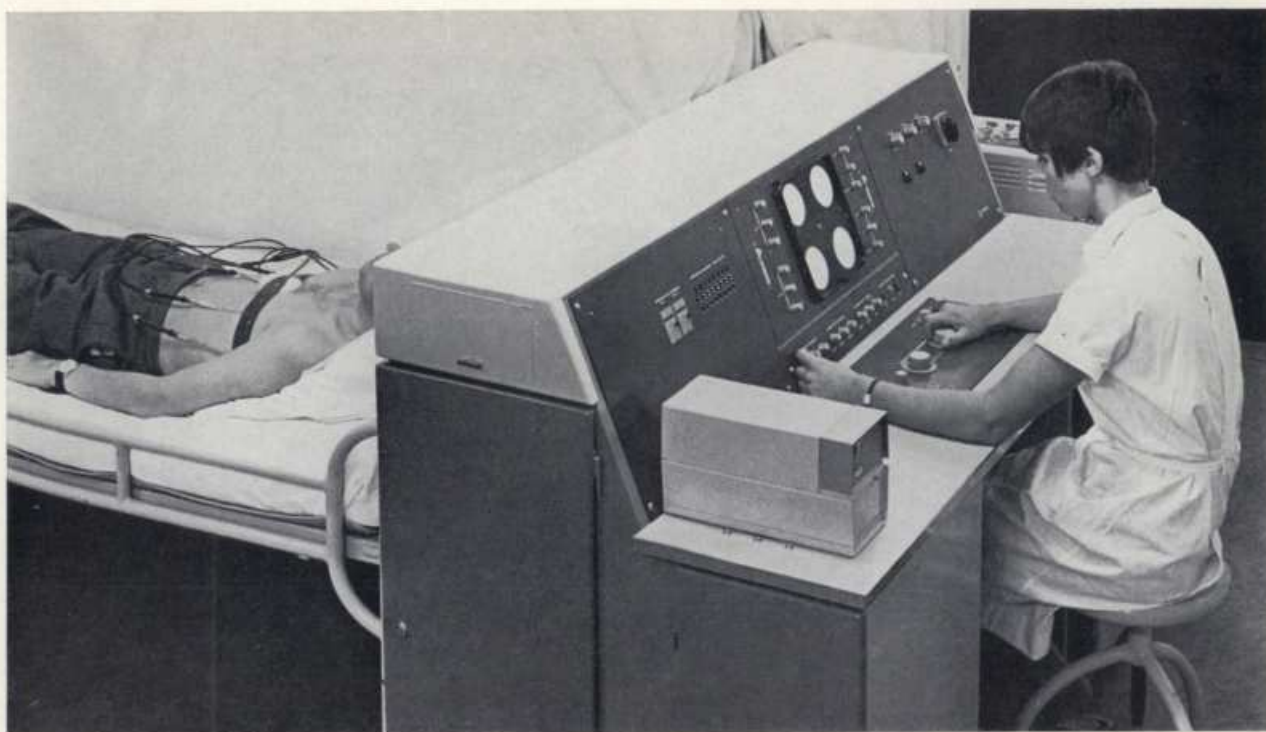


Fig. 2. De experimentele vectorcardiograaf, ontwikkeld in het Natuurkundig Laboratorium en in gebruik bij de Medische Dienst der N.V. Philips te Eindhoven.

wenst kan — indien alle elektrodes tevoren zijn aangebracht — door middel van een schakelaar van het ene systeem op het andere worden overgeschakeld. Aldus kunnen de verschillende afleidingssystemen op hun merites worden beproefd.

Van veel nut is de mogelijkheid om door middel van een speciale schakeling het assenkruis om de Y-as en de Z-as te draaien. Hierdoor kan men een lus uit zo gunstig mogelijke „gezichtshoeken” beschouwen en tevens een goed beeld krijgen van zijn stand in de ruimte.

Behalve de drie katodestraalbuizen voor de projecties van het vectorcardiogram is er nog een vierde buis, de monitor. Op het scherm hiervan wordt naar keuze een van de drie componenten X, Y of Z als functie van de tijd zichtbaar gemaakt, waardoor een kromme verkregen wordt die overeenkomt met een gewoon elektrocardiogram (zij het niet van een bipolaire maar van een samengestelde afleiding). De QRS-piek van dit afgebeelde elektrocardiogram (zie fig. 1a) wordt in het apparaat gebruikt voor het leveren van besturingsimpulsen aan verschillende hulpschakelingen.

De versterking van de signalen kan worden geregeld in acht stappen van $\sqrt{2}$, de bandbreedte in zes stappen tussen 50 Hz en 5000 Hz. Met behulp van een ingebouwde oscillator kan de totale versterk- en mengschakeling worden beproefd. Door toepassing van een aantal bijzondere schakelingen [2] is bereikt dat de

som van brom- en ruissignaal, wanneer een aansluitkabel van 6 m lengte wordt gebruikt, niet meer bedraagt dan ca. 1% van het signaal van een normale QRS-lus van een vectorcardiogram. Een belangrijke eigenschap is ook dat door een directe koppeling in alle elektrische schakelingen, d.w.z. van patiënt tot katodestraalbuizen, geen lange blokkeringstijden optreden na eventuele oversturing.

Bij het ontwerpen van het apparaat werd veel aandacht besteed aan eenvoudig te bedienen inrichtingen voor het naar keuze zichtbaar maken van een volledige cyclus of — ter betere bestudering — een bepaald deel daarvan, en het automatisch fotograferen van de schermbeelden. Voor dit laatste zijn parallel met de vier in fig. 2 zichtbare buizen (de kijkbuizen) vier andere katodestraalbuizen aangebracht (de fotobuizen), waarvan de beelden gezamenlijk op 70-mm-film kunnen worden gefotografeerd. De keuze van het af te beelden deel van de cyclus geschiedt door slechts gedurende een bepaald tijdsinterval het beeld door te laten en de rest te onderdrukken. Het gekozen gedeelte wordt op de monitor aangegeven door een grotere helderheid.

[1] G. C. E. Burger en G. Klein, Philips techn. T. 21, 25-39, 1959. Voor een recent overzicht, zie S. Boutkan, Vectorcardiography, physical bases and clinical practice, uitg. Centrex, Eindhoven 1965.

[2] Schakelingen zoals hier werden toegepast vindt men beschreven in: G. Klein en J. J. Zaalberg van Zelst, Instrumentele elektronica, grondslagen voor nauwkeurige schakelingen, uitg. Centrex, Eindhoven 1966.

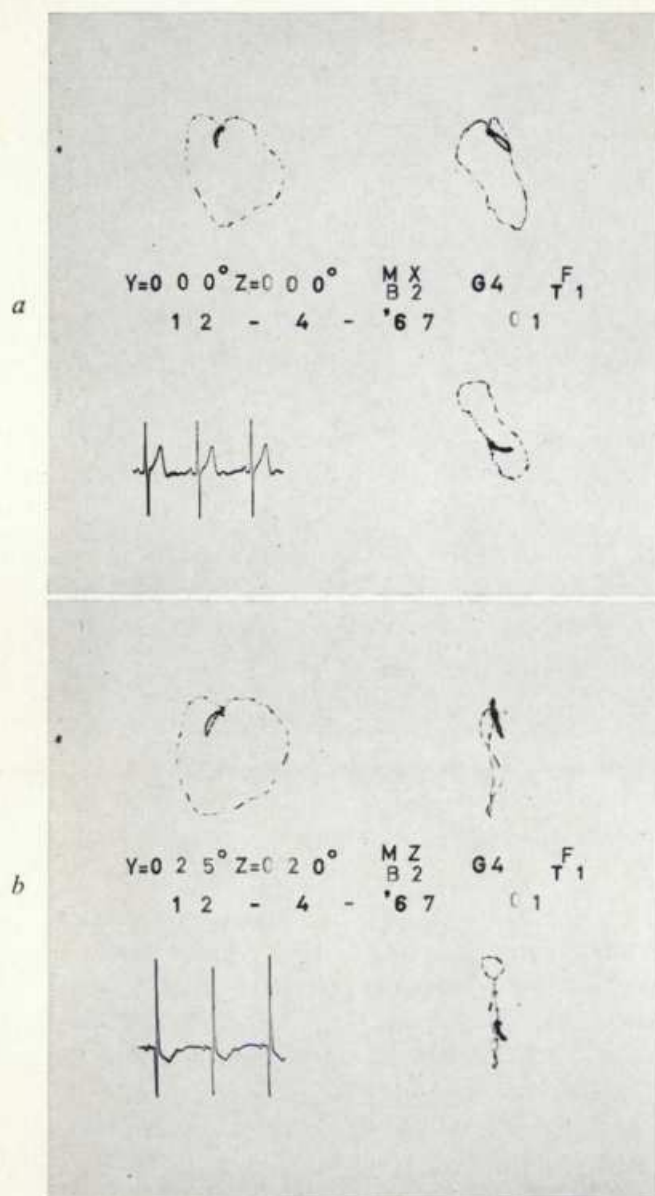


Fig. 3. Foto's van de beeldschermen van de vier katodestraalbuizen. Aan de codering ziet men dat in (a) het assenkruis niet is gedraaid ($Y = 000^\circ$, $Z = 000^\circ$) en dat op de monitor de X-component zichtbaar is (MX). In (b) is het assenkruis 25° gedraaid om de Y-as en 20° om de Z-as. Hier is de Z-component op de monitor zichtbaar. Doordat de gehele cyclus is afgebeeld, is het gebiedje rondom de oorsprong dermate gezwart dat de kleinste lus zich niet meer aftekent. Dit bezwaar is te overwinnen door alleen het gewenste deel van de cyclus af te beelden.

Tijdens het schrijven van het vectorcardiogram door de elektronenbundel wordt deze periodiek gedurende enkele milliseconden onderdrukt, waardoor een tijdmarkering wordt verkregen. Doordat bovendien de stroomsterkte van de bundel en daarmee de helderheid van het beeld zodanig wordt gemoduleerd dat a) elk punt waar de lijn onderbroken wordt een pijlvorm vertoont, en b) één op de vier lijnstukjes extra oplicht, is het mogelijk de omlooprichting van de hartvectorkromme, de totale omlooptijd, alsmede corresponderende punten in de drie projecties te bepalen. Eveneens door modulatie van de elektronenbundel wordt voorkomen dat de van plaats tot plaats verschillende schrijfsnelheid van de bundel leidt tot te grote helderheidsverschillen in het schermbeeld.

Na het indrukken van de bedieningsknop voor het fotograferen wordt de cameraluiter geopend. Op de schermen van de fotobuizen voor de drie projecties, die normaal donker zijn, wordt dan het eerstkomende volledige gekozen cyclusedeelte zichtbaar en bij gevolg op de film vastgelegd, te zamen met het beeld op de fotomonitor en gegevens omtrent rotatie van het assenkruis, gekozen afleidingssysteem, versterking, datum, volgnummer van de patiënt, enz. Fig. 3 geeft een voorbeeld van zo'n opname. Na 4 seconden gaat de sluit weer dicht en wordt de film automatisch getransporteerd. Het systeem bevat allerlei vergrendelingen, b.v. tegen het maken van dubbele opnamen.

Het apparaat is geschikt voor zowel fundamenteel wetenschappelijk als voor routine-onderzoek. Met het oog op dit laatste is het voorzien van twee ingangen, waardoor zonder tijdverlies van de ene patiënt op de andere overgeschakeld kan worden.

F. Douma
J. Guldemon

F. Douma en J. Guldemon, medewerkers van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

Continu sinteren onder druk

G. J. Oudemans

Sinteren onder druk is een kort geleden ontwikkeld keramisch procédé waarmee speciale materiaaleigenschappen kunnen worden verkregen. De methode is kostbaar, zodat zij tot dusver slechts op bescheiden schaal is toegepast, b.v. voor het maken van neuskegels van raketten voor de ruimtevaart. Tot dusver geschiedde de produktie volgens deze methode uitsluitend stuksgewijs, zoals gebruikelijk bij keramische procédés. In het Philipslaboratorium te Eindhoven is thans een continu procédé voor sinteren onder druk uitgewerkt, dat gemakkelijk geautomatiseerd kan worden en dat gunstige economische perspectieven biedt.

Inleiding: sinteren onder druk

In de loop der eeuwen is de kunst van het pottenbakken uitgegroeid tot een veelzijdige technologie, waarmee een grote verscheidenheid van grondstoffen verwerkt kunnen worden tot materialen met zeer uiteenlopende eigenschappen. In vele sectoren van de huidige samenleving worden keramische produkten gebruikt wegens hun hardheid, hittevastheid of chemische resistentie, of met het oog op speciale elektrische eigenschappen (voor isolatoren, condensatoren enz.) of magnetische eigenschappen (zoals ferroxcube, ferroxdure, ferroxplana).

Hoewel de grondstoffen waarvan wordt uitgegaan zeer verschillend zijn, is het keramische procédé in grote lijnen hetzelfde. Het verloopt meestal in de volgende drie stappen.

- 1) De grondstoffen worden gemalen en gemengd (voor klei is het malen uiteraard niet nodig).
- 2) Het poeder wordt gemengd met water of organische bindmiddelen en tot de gewenste vorm gekneed of geperst, of met het gewenste profiel geëxtrudeerd. Het aldus gevormde produkt heet in de vaktaal de groene vorm of het groene produkt. Het bevat een zeer groot aantal poriën (gevuld met lucht, water of bindmiddel), die te zamen een derde tot de helft van het volume uitmaken.
- 3) Het groene produkt wordt gedroogd en bij hoge temperatuur gesinterd, waarbij het materiaal een hechte samenhang verkrijgt. De porositeit neemt hierbij sterk af, terwijl het produkt tegelijkertijd krimpt.

Sinds een aantal jaren is een keramisch procédé ontwikkeld waarbij de vanouds gescheiden bewerkingen van het vormen en het sinteren in één stap worden uitgevoerd. Bij deze methode wordt het keramische

poeder geperst in een matrijs die zo hoog verhit wordt dat hierin tevens het sinteren plaatsvindt. De toegepaste druk is 100 bar en hoger, de temperatuur ligt boven 1000 °C. Dit procédé staat bekend als „sinteren onder druk” of als „heet persen” ^[1].

Belangrijke voordelen van de methode van sinteren onder druk zijn de volgende:

- 1) De sintertemperatuur kan verlaagd en de sinterduur kan verkort worden. Dit is b.v. van belang indien er bij sinteren onder normale condities materiaal zou vervluchtigen of ontleden.
- 2) Door variatie van de druk, de temperatuur en de verblijftijd in de matrijs kan de microstructuur, d.i. de wijze waarop de kristallieten en de poriën verdeeld zijn, goed beheerst worden. De microstructuur is van grote invloed op de eigenschappen van het keramische produkt. Door een juiste keuze van de genoemde procesparameters kan de porositeit in vele gevallen tot vrijwel nul gereduceerd worden — in dit opzicht is de methode in de regel superieur aan het conventionele procédé —, en kan er een microstructuur gerealiseerd worden waarbij de kristallietgrootte klein is bij een geringe porositeit — dit is vrijwel onmogelijk met het conventionele procédé.
- 3) In principe is ook als voordeel te verwachten dat de maatvastheid van het produkt beter is dan bij het

[1] P. Murray, D. T. Livey en J. Williams, The hot pressing of ceramics, in: W. D. Kingery (red.), Ceramic fabrication processes, Technology Press M.I.T., Cambridge, Mass., U.S.A. 1958, blz. 147-171; T. Vasilos en R. M. Spriggs, Proc. Brit. Ceramic Soc. 3, 195, 1965.

In de moderne poedermetallurgie, waarvan de procédés veel overeenkomst vertonen met de keramische procédés, wordt de methode van heet persen reeds veel langer toegepast. Een belangrijk verschil is echter dat men vaak bij een veel lagere temperatuur kan werken, waardoor een aantal problemen niet optreden die kenmerkend zijn voor het keramische procédé.

conventionele procédé, aangezien de sinterkrimp reeds tijdens het vormen plaatsvindt en hierbij dus verdisconteerd wordt.

Het tweede punt willen we even toelichten. Bij toepassing van het conventionele keramische procédé is, in het bijzonder indien een grote dichtheid vereist wordt, de nodige sintertemperatuur doorgaans zo hoog en de sinterduur zo lang dat een gedeelte van de korrels van het keramische poeder de gelegenheid krijgt om te groeien ten koste van andere. Het resultaat is dat er zeer grote kristallieten gevormd worden (soms tot enkele mm in diameter), die vaak weer omringd zijn door kleinere. Een dergelijke microstructuur is vaak ongewenst. Bovendien is de reproduceerbaarheid onvoldoende. Met het persen kan bij een lagere sintertemperatuur en een kortere sinterduur een produkt verkregen worden met kristallieten die maar weinig groter zijn dan de korrels van het keramische poeder en die homogeen van grootte zijn (b.v. enkele μm).

Het praktische belang van een goede maatvastheid, een grote dichtheid en een kleine kristallietgrootte zullen we in het slothoofdstuk aan de hand van een aantal experimentele resultaten illustreren.

Ondanks deze aantrekkelijke eigenschappen is de methode, daar zij intrinsiek ingewikkelder en duurder is dan de conventionele, tot dusver alleen nog toegepast in gevallen waarbij de kosten geen rol spelen, b.v. voor het maken van neuskegels van raketten die voor de ruimtevaart gebruikt worden.

Voor toepassingen voor materialen die van belang zijn voor de elektronische industrie vormde vooral de korte levensduur van de matrijs het grote probleem. In het Philipslaboratorium te Eindhoven is men derhalve onderzoeken begonnen met het doel een matrijs met voldoende lange levensduur te maken, en wel voor een continue produktiemethode. Een continue produktiemethode kan voor een belangrijke categorie toepassingen economisch voordeliger zijn dan de gebruikelijke stuksgewijze produktie.

Methode en apparatuur voor continu sinteren onder druk

Als resultaat van de genoemde onderzoeken is een continu procédé ontwikkeld waarbij keramisch materiaal onder druk wordt gesinterd in de vorm van een doorlopende cilindrische staaf^[2]. Tot dusver hebben wij alleen nog proeven genomen met de produktie van een cirkelcilindrische staaf, doch in principe is een staaf van willekeurig profiel mogelijk. We zullen het principe toelichten aan de hand van fig. 1. Fig. 2 toont de gebruikte apparatuur.

Op de onderstempel B, die zich in de cilindrische opening van de matrijs A bevindt, wordt een kleine hoeveelheid poeder gestort. Dit poeder wordt met behulp van de bovenstempel C onder druk gezet (fig. 1a). De

onderstempel wordt continu naar beneden bewogen met een snelheid van b.v. 5 cm/h. De bovenstempel wordt, telkens nadat het poeder tot het gewenste volume is samengeperst, weer zo ver naar boven bewogen dat de bovenzijde van de matrijsopening vrijkomt en er een volgende charge poeder kan worden ingebracht. Daarna laat men de bovenstempel weer zakken. Men herhaalt de gehele cyclus vele malen, tot de geproduceerde staaf de gewenste lengte heeft (fig. 1b). Onder de door ons gekozen condities varieert de cyclustijd van 15 s tot 5 min.

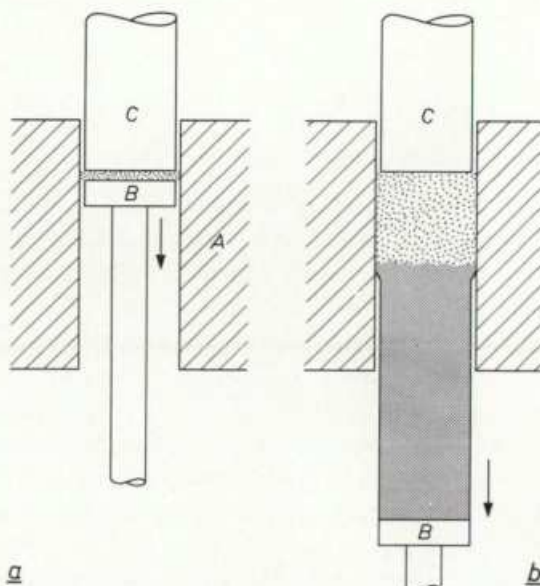


Fig. 1. Doorsnede van de matrijs voor continu heet persen. De matrijs A heeft een cilindrische opening waarin het keramische poeder tussen de onderstempel B en de bovenstempel C onder een druk van ca. 1000 bar geperst wordt. De bovenstempel wordt periodiek op en neer bewogen. Bij de hoogste stand van deze stempel wordt telkens een nieuwe charge poeder in de matrijsopening gestort. De onderstempel beweegt zich met een constante snelheid (die men kan instellen van enkele cm/h tot 60 cm/h) naar beneden. a) Beginstand, b) een latere stand van de onderstempel.

De onderstempel dient, behalve in de aanloophase, alleen ter ondersteuning van de geproduceerde heetgeperste staaf, die naderhand zelf in de matrijs de functie van onderstempel vervult.

De temperatuurverdeling in de matrijs dient zodanig te zijn dat van elke charge poeder alleen de onderste laag gedurende een cyclus volledig gesinterd wordt. De bovenste laag dient (met een geleidelijke overgang) ongesinterd te blijven, om een goede aansluiting met de volgende poedercharge te waarborgen. Op deze wijze slaagt men erin staven te verkrijgen waarbij inwendig geen spoor terug te vinden is van de laagsgewijze vulling van de matrijs.

^[2] Het idee is voor het eerst naar voren gebracht door G. S. Gruintjes. Hij en W. C. P. M. Meerman hebben meegewerkt aan de realisatie ervan.

De technische uitwerking

De eis waaraan het matrijsmateriaal in de eerste plaats moet voldoen, is een mechanische sterkte die veroorzaakt hoge drukken toe te passen bij tempera-

hier nl. in een zuurstofhoudende atmosfeer moeten worden gesinterd, aangezien vele voor de elektrotechniek belangrijke materialen, zoals ferrieten en titanaten, het gevaar lopen bij die temperatuur gereduceerd te

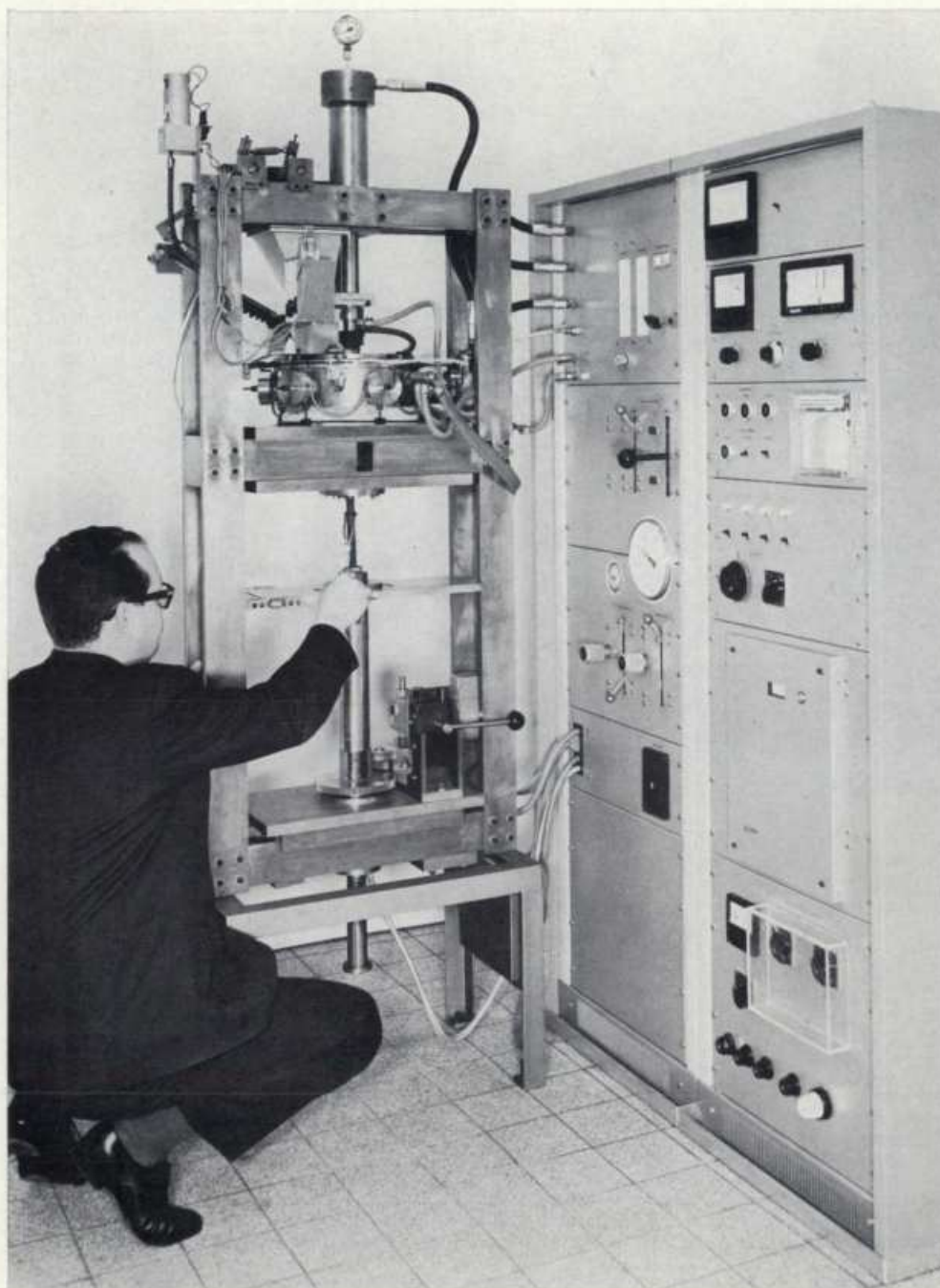


Fig. 2. Volledig geautomatiseerde apparatuur voor de produktie van keramische staven door continu sinteren onder druk (continu heet persen).

turen boven 1000 °C. Voorts mag het keramische materiaal niet aan de matrijs vastsmelten. Ten slotte geldt voor toepassingen in b.v. de elektronische industrie de eis dat het matrijsmateriaal bij de hoge toegepaste temperatuur bestand is tegen oxidatie. Vaak zal

worden. Dit betekent dat in feite alleen *oxiden* als matrijsmateriaal in aanmerking komen. Rekening houdend met de andere eisen, is dan het meest geschikt: zuiver en zeer dicht gesinterd aluminiumoxide.

De treksterkte van Al_2O_3 vormde een zwak punt.

Aangezien de druksterkte van het Al_2O_3 ruim $10\times$ groter is dan zijn treksterkte, werd als oplossing gevonden de matrijs met behulp van een speciale constructie onder hoge druk te zetten (fig. 3).

Rondom de matrijs *A* zijn in een zware, metalen ring

D zes hydraulische cilinders *E* aangebracht, waarmee een gelijke druk kan worden uitgeoefend op de zijden van de tot een regelmatig zeszijdig prisma geslepen matrijs. Met behulp van kogels *F* aan de plunjers *G* kan een zekere speling worden opgevangen bij het

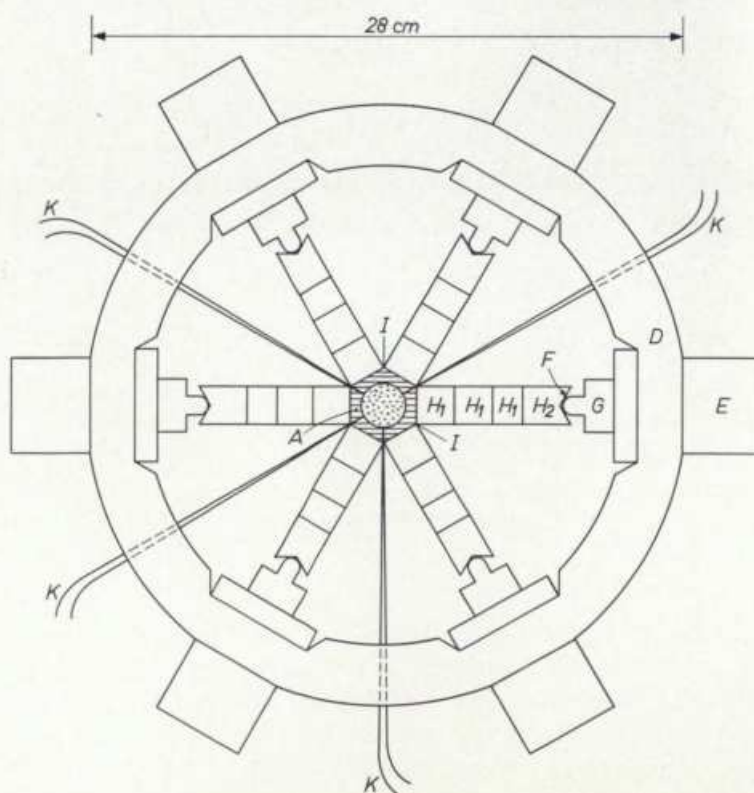
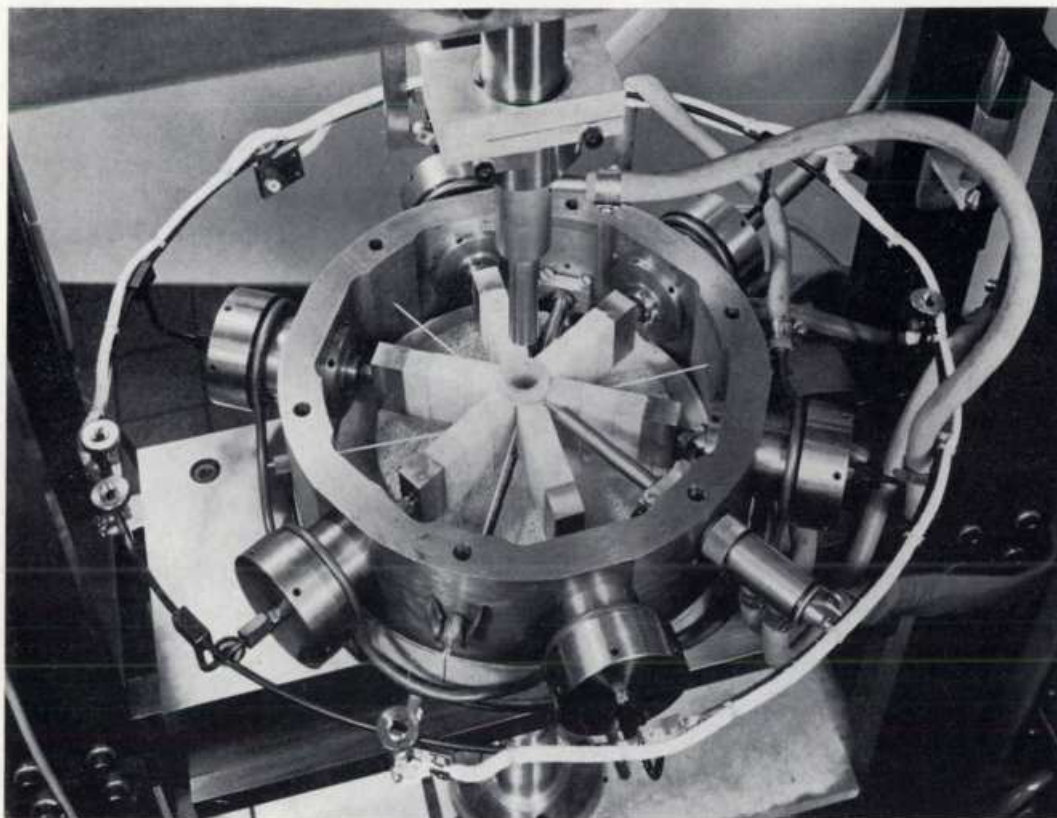


Fig. 3. a) Aanzicht van de matrijs, b) doorsnede loodrecht op de stempelbeweging. De matrijs *A* wordt hydraulisch onder druk gezet door middel van zes, stevig in het stalen freem *D* bevestigde cilinders *E*. Met behulp van de kogels *F* aan de plunjers *G* kan een zekere speling worden opgevangen bij het overbrengen van de krachten via de blokken *H*₁ en *H*₂. In de buitenwand van de matrijs is een schroefvormige groef geslepen, waarin de verwarmingsdraad met aansluitpenen *I* ligt. *K* vier thermokoppels, die in daartoe geboorde holten in de matrijs zijn gestoken.

overbrengen van de krachten via de blokken H_1 en H_2 . De blokken H_1 zijn ten dele van Al_2O_3 , ten dele van asbest, die beide bestand zijn tegen de in de buurt van de matrijs heersende hoge temperatuur. De blokken H_2 zijn van roestvrij chroomnikkelstaal dat, in tegenstelling tot de genoemde materialen, in staat is de door de pluniers uitgeoefende puntbelasting te verdragen.

Om de aldus ingekapselde matrijs op de gewenste temperatuur te brengen, is een verhittingsdraad aangebracht in een schroefvormige sleuf aan de buitenzijde van de matrijs. In onze uitvoering is een weerstandsdraad van platina-rodium gebruikt, die bij een spanning van ca. 20 V een vermogen van 1 kW opneemt.

Om een indruk te krijgen van de axiale temperatuurverdeling, zijn op verschillende hoogten op de ribben van de matrijs gaatjes geboord tot op enkele mm van de binnenzijde van de matrijs, en hierin zijn Pt/Pt-Rh thermokoppels aangebracht. Met behulp van een veer worden deze thermokoppels van buiten de metalen ring tegen de massa van de matrijs aangedrukt. De meting van de temperatuur kan op deze wijze met een nauwkeurigheid van ongeveer 5 °C geschieden.

De bovenstempel is van metaal en wordt inwendig met water gekoeld. Door deze koeling kan men voorkomen dat de bovenste laag van de poedervulling in de matrijs begint te sinteren. (Zoals boven vermeld, mag de bovenlaag niet sinteren, wil men een goede aansluiting met de volgende poedercharge verkrijgen.) Een nadeel is dat de gekoelde stempel bij het in en uit de matrijs bewegen het matrijsmateriaal aan grote temperatuurwisselingen blootstelt. Het Al_2O_3 , dat slecht bestand is tegen warmteschokken, gaat daardoor barsten vertonen in de vorm van grillige haarscheuren. De matrijs behoudt echter volkomen zijn bruikbaarheid, aangezien de bij het scheuren gevormde afzonderlijke stukken op elkaar geperst blijven en niet ten opzichte van elkaar verschuiven. Zo hebben wij vanaf september 1966 een matrijs in gebruik bij 1200 °C en 1000 bar, die vrijwel dagelijks dienst doet en tot op heden uitstekend voldoet.

De snelheid van het produktieproces

Uit economisch oogpunt wenst men een hoge produktiesnelheid. Aangezien de snelheid een procesparameter is die mede de eigenschappen van het produkt bepaalt, is men echter aan zekere grenzen gebonden. Bij de in het volgende hoofdstuk te bespreken experimenten varieert de snelheid van 2,5 cm/h tot 15 cm/h, bij een maximale sintertemperatuur van 1200 °C.

Voor sommige materialen kan men de snelheid opvoeren, met behoud van de gewenste eigenschappen, door de sintertemperatuur te verhogen. Hoewel de mechanische eigenschappen van Al_2O_3 sterk achter-

uitgaan boven 1200 °C, is uit enkele voorlopige experimenten reeds gebleken dat verhitting tot ten minste 1400 °C mogelijk is. Voor enkele materialen zijn wij erin geslaagd 99,9% van de theoretische dichtheid te verkrijgen met een snelheid van 60 cm/h. (Aangezien de zone waarin het materiaal sintert ongeveer 1 cm lang is, betekent dit dat het sinteren in 1 minuut plaatsvindt!)

Controle

Belangrijke aanwijzingen over het verloop van het proces verkrijgt men door de kracht op de onderstempel te meten. Deze kracht is gelijk aan de kracht op de bovenstempel minus de wrijvingskracht, die door het sinterende poeder op de matrijswand wordt uitgeoefend. Men vindt bij deze meting dat de beweging van de bovenstempel bij het samenpersen van het poeder enigszins hortend verloopt. Enige malen per cyclus loopt de wrijving langzaam op tot 85-95% van de kracht op de bovenstempel en valt dan abrupt terug op 50-70% van deze waarde. Het aantal malen dat dit gebeurt hangt o.m. af van de snelheid van de onderstempel. Registratie van deze veranderingen geeft de man aan de pers de nodige aanwijzingen over het verloop van het proces.

De bewegingen van boven- en onderstempel en het vullen van de matrijs kunnen gemakkelijk worden geautomatiseerd. Fig. 4 toont het vulmechanisme van de volledig geautomatiseerde apparatuur (die in fig. 2 is weergegeven). Wanneer het procédé eenmaal op

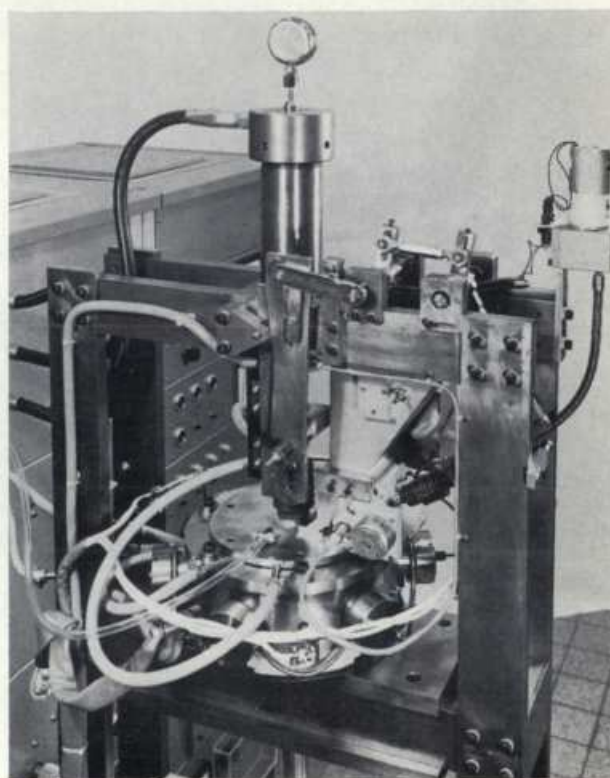


Fig. 4. Het vulmechanisme.

gang is gebracht, behoeft het nauwelijks enig toezicht. Een man kan men aldus de produktie van een reeks apparaten laten overzien, die men elk nog met een meervoudige matrijs zou kunnen uitrusten. Het laat zich aanzien dat we hiermede de beschikking gekregen hebben over een economisch verantwoorde methode voor de produktie van keramische materialen met eigenschappen die niet met het conventionele procédé gerealiseerd kunnen worden.

Enige resultaten

Eerder in dit artikel hebben we drie principiële voordelen van het heetpersprocédé genoemd: een goede maatvastheid van het produkt, een grote dichtheid en een kleine korrelgrootte bij grote dichtheid. We zullen het praktische belang van elk van deze eigenschappen met voorbeelden illustreren.

Maatvastheid

In bepaalde kernreactoren gebruikt men keramische staven uraandioxide, die aan hoge eisen wat de maatvastheid betreft moeten voldoen. Ze worden daartoe uit kleine cilinders opgebouwd, die stuk voor stuk op maat moeten worden geslepen. Een volgens onze continue methode heetgeperste staaf zou een veel voordeliger alternatief kunnen zijn. Bij een oriënterende proef hebben wij een staafje uraandioxide met de vereiste maatvastheid heetgeperst tot een dichtheid van 98%.

Dat de maatvastheid die met onze methode bereikt wordt, uitzonderlijk goed is, tonen onze experimenten met de produktie van nikkelzinkferriet^[3]. De gedurende een periode van zes maanden geproduceerde staven vertoonden een spreiding in diameter die binnen de meetnauwkeurigheid van 5 μm lag.

De geproduceerde staven hadden voorts alle een glanzend glad uiterlijk (fig. 5). Slechts met het microscoop waren op het oppervlak groefjes te zien, die evenwijdig met de as van de staaf lopen.

Dichtheid

We hebben eveneens geëxperimenteerd met een groep lithiumzinkferrieten ($\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$), waarin x varieert van 0,2 tot 0,7. In onze laboratoria wilde men deze groep ferrieten onderzoeken op hun toepasbaarheid in het microgolfgebied, voor circulators

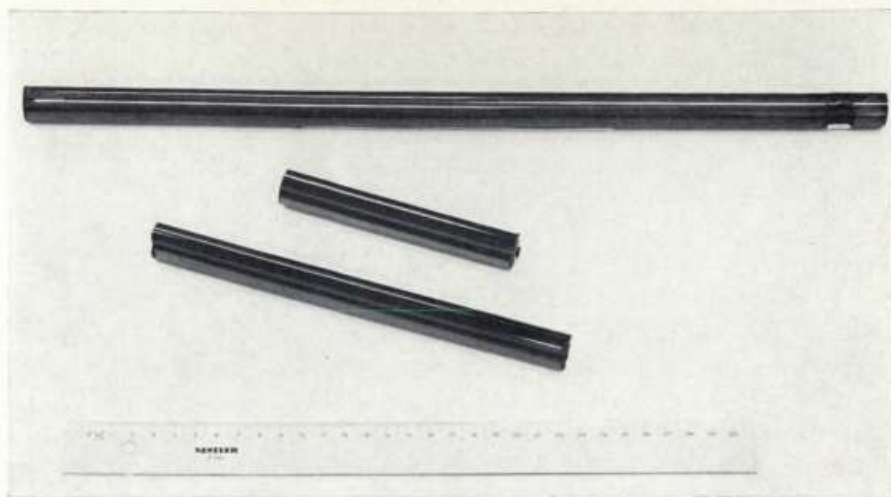


Fig. 5. Enige continu heetgeperste keramische staven.

en fazeverschuivers in golfpijpen. Voor dergelijke toepassingen dient de porositeit van het ferriet zeer gering te zijn, hoogstens enkele tienden procenten, aangezien de demagnetiserende velden van de poriën de gewenste homogeniteit van het magnetische veld in het ferriet verstoren. Nu was het wel langs de conventionele weg gelukt lithiumzinkferrieten voldoende dicht te maken, maar de daarvoor vereiste temperatuur ligt boven 900 °C. Boven deze temperatuurgrens zal een gedeelte van het lithium in de vorm van vluchtige verbindingen in de gasfase verdwijnen. Door het verdwijnen van de lithiumionen wordt een gedeelte van de ferri-ionen in het ferriet omgezet in ferro-ionen. Het naast elkaar voorkomen van beide ionensoorten van het ijzer in het kristalrooster gaat gepaard met een ontoelaatbare daling van de soortelijke weerstand. Door continu heet persen is het nu mogelijk geworden lithiumzinkferrieten tot zeer grote dichtheden te sinteren bij 900 °C. De door ons gemaakte ferrieten hadden een porositeit die ligt tussen 0,2 en 0,3% en een soortelijke weerstand tussen 10^8 en $10^9 \Omega\text{cm}$. Ze voldoen hierdoor aan de primaire eisen die gesteld worden aan circulatormaterialen.

Kleine korrelgrootte bij grote dichtheid

Niet alleen de grote dichtheid die op deze wijze verkregen wordt, maar ook de kleine korrelgrootte is van belang voor de toepassing van het lithiumzinkferriet (en ook van andere ferrieten) voor microgolven. In deze magnetische materialen neemt het energieverlies sterk toe wanneer de amplitude van het microgolfveld een bepaalde kritische waarde h_{crit} overschrijdt. Deze kritische amplitude stelt derhalve een grens aan het te verwerken vermogen van het ferriet. In tabel I zijn de waarden h_{crit} opgenomen voor een lithiumzinkferriet

[3] Alle in dit artikel genoemde ferrieten zijn bereid in nauwe samenwerking met ir. J. G. M. de Lau in dit laboratorium.

[4] Men zie b.v. M. Sparks, Ferromagnetic-relaxation theory, McGraw-Hill, New York 1964.

Tabel I. De kritische amplitude h_{crit} van het magnetische hoog-frekwente veld voor enige ferrieten die continu heetgeperst en die op conventionele wijze bereid zijn. Ook de porositeit en de gemiddelde korrelgrootte zijn opgegeven.

Ferriet	Methode van bereiding	Porositeit %	Gem. korrel grootte μm	h_{crit} Oe
$\text{Li}_{0,4}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$	heetgeperst	0,7	0,5	12
$\text{Ni}_{0,36}\text{Zn}_{0,64}\text{Fe}_2\text{O}_4$	conventioneel	0,3	35	5
$\text{Ni}_{0,36}\text{Zn}_{0,64}\text{Fe}_2\text{O}_4$	heetgeperst	0,2	0,5	16
$\text{Mg}_{0,78}\text{Cu}_{0,20}\text{Mn}_{0,05}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$ [*]	conventioneel	2,7	5,0	12
$\text{Mg}_{0,98}\text{Mn}_{0,05}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$	heetgeperst	0,9	0,5	> 120

[*] De toevoeging van Cu aan dit ferriet bij de conventionele wijze van bereiding is nodig om een aanvaardbare waarde van de porositeit te verkrijgen.

en voor twee andere ferrieten, die elk zowel op conventionele wijze als door heet persen zijn gemaakt. Uit de tabel blijkt dat in het bijzonder bij het magnesium-mangaanferriet de waarde van h_{crit} aanzienlijk toeneemt door heet persen.

Het energieverlies van microgolven met een amplitude van het magnetische veld die groter is dan de kritische amplitude h_{crit} houdt verband met de zg. parametrische excitatie van spingolven^[4]. Is de demping van de spingolven groot, dan is ook h_{crit} groot en kan het materiaal bij grotere vermogens gebruikt worden.

Een belangrijke bijdrage tot deze demping komt van de korrelgrenzen. Aangezien de korrelgrensoppervlakte sterk toeneemt met afnemende korrelgrootte, zullen fijnkorrelige materialen gunstig zijn voor toepassing van grote vermogens.

Als magnetisch kernmateriaal of als antennemateriaal voor frequenties hoger dan 100 kHz gebruikt men nikkelzinkferrieten, die bij voorkeur dichtgesinterd moeten zijn en waaraan kleine hoeveelheden kobalt zijn toegevoegd. De functie van de kobaltionen in het kristalrooster is het onderdrukken van de beweging van de Bloch-wanden, die gepaard gaat met magnetische verliezen. De beweging van de Bloch-wanden wordt ook onderdrukt als men erin slaagt de korrels in het nikkelzinkferriet zeer klein te maken, b.v. kleiner dan $1\ \mu\text{m}$. De weinige Bloch-wanden die dan nog in een korrel aanwezig zijn, worden dan vrijwel gefixeerd door de korrelgrenzen. Weliswaar vermindert door het vastleggen van de Bloch-wanden ook de magnetische permeabiliteit, maar het voordeel van de verminderde verliezen wordt hierdoor slechts gedeeltelijk teniet gedaan.

Op conventionele wijze gesinterde nikkelzinkferrieten hebben in het algemeen voor dit doel te grote korrels, zeker als zij gedurende lange tijd bij hoge temperatuur gesinterd worden ten einde de gewenste grote dichtheid te verkrijgen.

In fig. 6a en b wordt de microstructuur getoond van

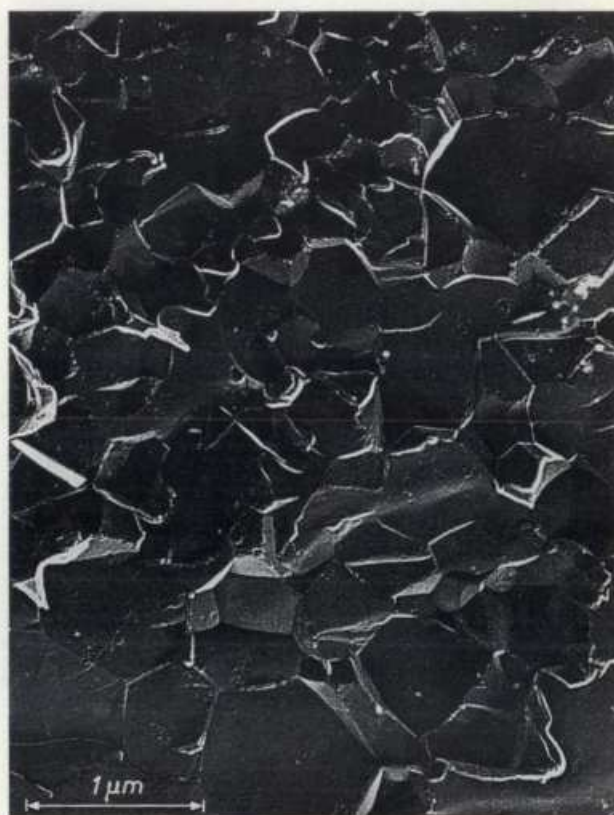
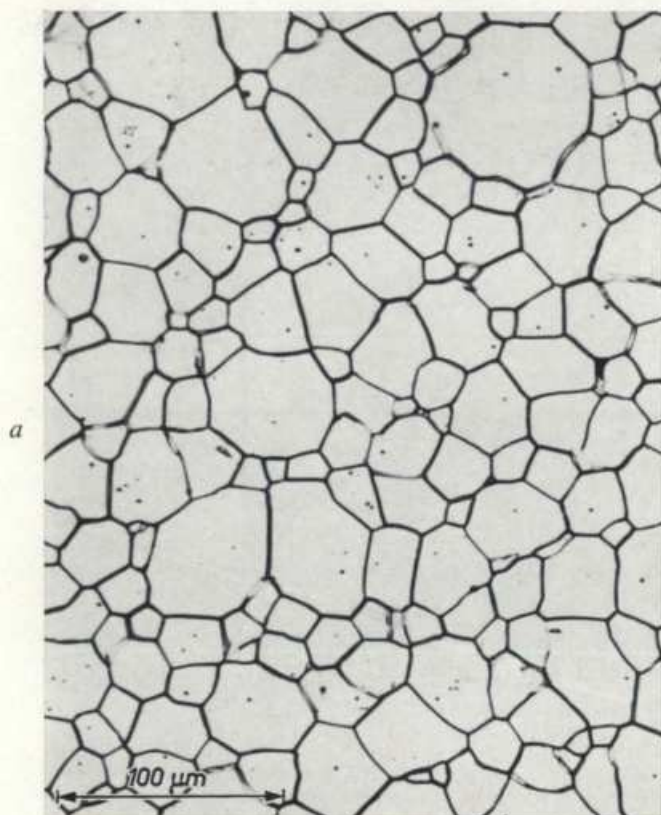


Fig. 6. Preparaten $\text{Ni}_{0,36}\text{Zn}_{0,64}\text{Fe}_2\text{O}_4$ met dezelfde porositeit (0,3%) en dezelfde soortelijke weerstand ($10^7\ \Omega\text{cm}$), die op verschillende wijze bereid zijn: a) volgens de conventionele methode (20 h bij 1275°C), b) door continu heet persen (30 min bij 1025°C en 1000 bar). a) is een gepolijste en thermisch geëtste doorsnede, afgebeeld met een microscoop. b) is een breukvlak, afgebeeld met behulp van de elektronenmicroscop EM 200.

twee nikkelzinkferrieten die uit hetzelfde poeder zijn verkregen; het eerste is bereid volgens de conventionele werkwijze, het tweede volgens het door ons beschreven continue sinterprocédé. In beide gevallen is de soortelijke weerstand ($10^7 \Omega\text{cm}$) en de porositeit (0,3 %) gelijk. Het conventioneel bereide ferriet heeft men gedurende 20 uur gesinterd bij 1275°C — de diameter van de korrels is gemiddeld $35 \mu\text{m}$. Het heetgeperste ferriet is gedurende ca. 30 min gesinterd bij 1025°C onder een druk van 1000 bar — de diameter van de korrels varieert van 0,5 tot $1 \mu\text{m}$.

Fig. 7 geeft enige meetresultaten betreffende het mag-

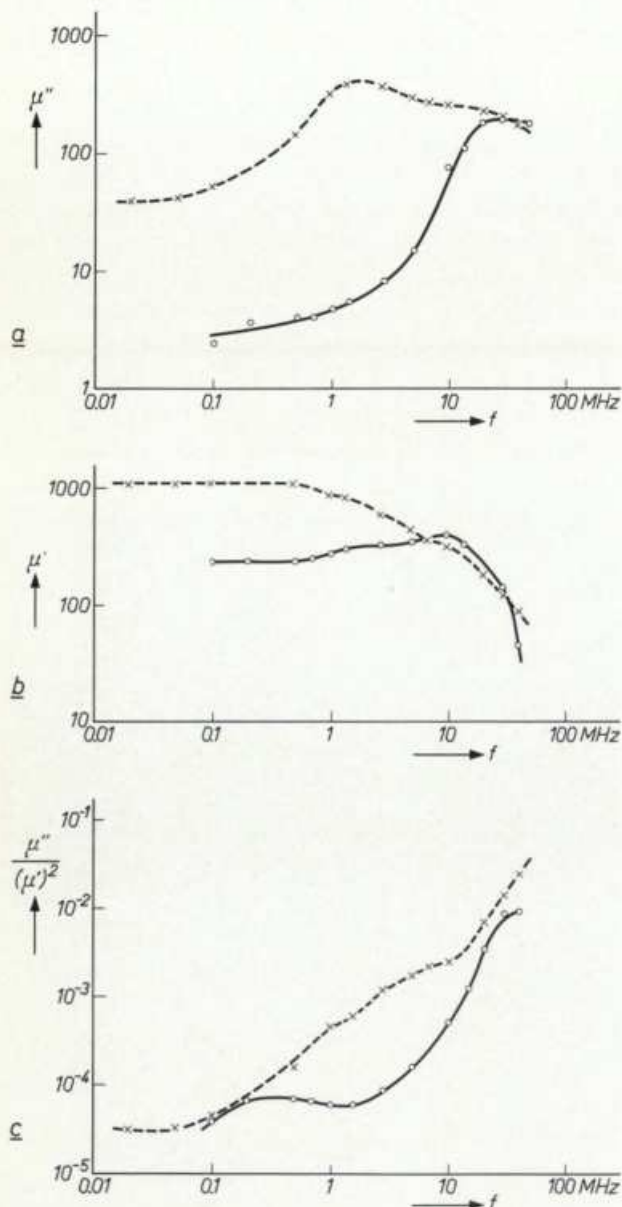


Fig. 7. Van het in fig. 6 genoemde NiZn-ferriet is als functie van de frequentie f uitgezet a) het imaginaire gedeelte μ'' van de permeabiliteit, dat een maat is voor de magnetische verliezen, b) het reële gedeelte μ' van de permeabiliteit en c) het quotiënt $\mu''/(\mu')^2$, dat een maat is voor de magnetische kwaliteit. De gestippelde curven hebben betrekking op het volgens de conventionele methode bereide en de getrokken curven op het heetgeperste product ^[5].

netische gedrag van beide ferrieten ^[5]. In fig. 7a is μ'' , een maat voor de verliezen, uitgezet als functie van de frequentie. Bij het conventioneel gemaakte ferriet vertoont deze grootte een stijging bij een frequentie van ca. 0,1 MHz; bij het heetgeperste ferriet begint deze stijging pas bij ca. 1 MHz, waar het conventioneel gemaakte ferriet al maximale verliezen heeft. We zien in fig. 7b dat de magnetische permeabiliteit μ' bij het heetgeperste ferriet in hetzelfde frequentiegebied kleiner is dan bij het conventioneel gemaakte. Het quotiënt $\mu''/(\mu')^2$ dient in deze toepassingen als waarderingsgetal: hoe kleiner het quotiënt, hoe beter bruikbaar het magnetische materiaal. In fig. 7c is het quotiënt voor de onderzochte materialen tegen de frequentie uitgezet. De lagere waarden van $\mu''/(\mu')^2$ van het heetgeperste ferriet bij dezelfde frequentie tonen duidelijk de superioriteit van dit ferriet.

Ook bij kobalthoudende ferrieten kan men de waarde van $\mu''/(\mu')^2$ aanzienlijk doen afnemen door de ferrieten volgens het heetpersprocédé te maken (fig. 8) ^[5]. De grens van de bruikbare frequenties wordt hierdoor naar een bijna tweemaal zo hoge waarde verschoven.

Ten slotte willen we enige proefnemingen vermelden met loodzirkonaattitanaat, een keramisch materiaal met piëzo-elektrische eigenschappen ^[6]. Het doel van deze proefnemingen was dit materiaal geschikt te maken voor toepassing als transducent voor vertragslijnen bij een frequentie hoger dan 10 MHz. Bij deze toepassing wordt het materiaal gebruikt in de vorm van zeer dunne plakjes — ca. 50 tot $100 \mu\text{m}$ dik. Deze worden uit een groter stuk materiaal gezaagd en vervolgens geslepen. Aan beide zijden van het plakje worden metaalelektrodes aangebracht. In de praktijk

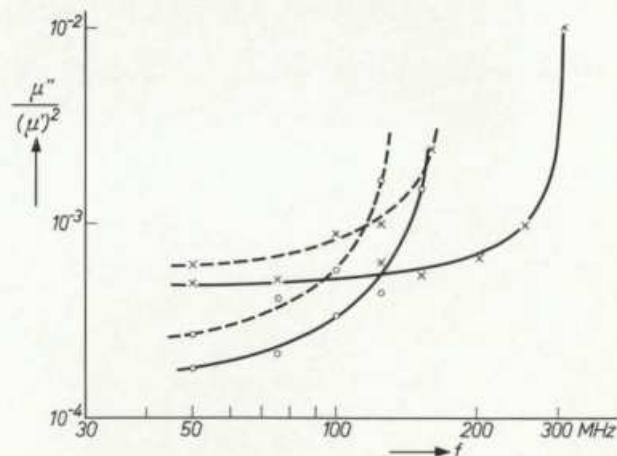


Fig. 8. Als functie van de frequentie f is uitgezet het waarderingsgetal $\mu''/(\mu')^2$ van conventioneel bereid (gestippeld) en continu heetgeperst (getrokken) kobalthoudend nikkel- en nikkelzinkferriet ^[5]. De kruisjes en open cirkels beantwoorden aan metingen verricht aan respectievelijk $\text{Ni}_{1,02}\text{Co}_{0,02}\text{Fe}_2\text{O}_{4+\delta}$ en $(\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2})_{1,01}\text{Co}_{0,03}\text{Fe}_2\text{O}_{4+\delta}$ (waarbij δ zeer klein is). Heet persen verhoogt de grens der bruikbare frequenties met ongeveer een factor twee.

blijken deze opgedampte of door chemische depositie aangebrachte elektrodes vaak kort te sluiten. Dit wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van een reeds bestaande porie of van een gaatje dat ontstaat door het uitvallen van een grote korrel van het materiaal tijdens het slijpen. Men zou derhalve wensen dat het materiaal, voorzover het niet volledig dicht is, zeer kleine poriën zou bevatten, b.v. een orde van grootte kleiner dan de dikte van het plaatje. Voorts zou men wensen dat de gemiddelde korrelgrootte zodanig is dat over de dikte van het plaatje tenminste drie tot vier korrels aanwezig zijn.

Langs conventionele weg is het alleen mogelijk loodzirkonaattitanaat tot de gewenste dichtheid te sinteren bij een temperatuur van bijna 1300 °C. Bij deze temperatuur treedt een sterke korrelgroei op.

^[5] Deze onderzoeken zijn in dit laboratorium verricht door ir. J. G. M. de Lau. De volledige resultaten zullen elders worden gepubliceerd (o.a. in Proc. Brit. Ceramic Soc.).

^[6] Deze experimenten zijn verricht door drs. R. R. P. Varekamp, Philips' Hoofdindustriegroep Elcoma (Electronic Components and Materials), Eindhoven.

Door het materiaal continu te sinteren onder druk, zijn wij erin geslaagd loodzirkonaattitanaat te maken met een grote dichtheid en met de gewenste korrelgrootte voor toepassing in de vorm van de bovengenoemde uiterst dunne plakjes. Tabel II vermeldt enige gegevens over de korrelgrootte van het materiaal die bij de verschillende toegepaste temperaturen, variërend van 900 °C tot 1150 °C, is verkregen.

Tabel II. De dichtheid en de gemiddelde korrelgrootte van continu heetgeperst loodzirkonaattitanaat ($\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$) in afhankelijkheid van temperatuur en snelheid, bij een persdruk van 400 bar. De diameter van de staven was 17 mm, behalve bij het in de onderste rij vermelde experiment, waarbij h ij 20 mm was.

Temp. °C	Snelheid cm/h	Dichtheid g/cm ³	Gemiddelde korrelgrootte µm
900	3,5	7,95	1-2
900-1050	3,5	7,95	3,0
1050	5,5	7,85	3,6
1100	3,5	7,82	4,4
1125	3,5	7,89	5,3
1150	5,5	7,72	5,3
1150	3,5	7,94	12,5

Samenvatting. In de keramische industrie is een aantal jaren geleden belangstelling ontstaan voor sinteren onder druk (heet persen). Bij dit procédé vindt het vormen en het sinteren gelijktijdig plaats, onder hoge druk. De methode heeft als belangrijk voordeel een goede beheersing van de microstructuur. De, voornamelijk economische, bezwaren zijn ondervangen bij een in het Philipslaboratorium te Eindhoven ontwikkeld continu procédé, waarmee staven van in principe elk profiel geproduceerd kunnen worden. Hierbij wordt een matrijs van zuiver, dichtgesinterd

aluminiumoxide gebruikt. Beschreven wordt een apparatuur waarmee al sinds september 1966, bij 1200 °C en 1000 bar, verschillende materialen worden geproduceerd zonder dat de matrijs enige slijtage van betekenis heeft ondergaan. Een productiesnelheid tot 60 cm/h is gerealiseerd. De beschreven apparatuur is volledig geautomatiseerd. De eigenschappen en toepassingsmogelijkheden van diverse volgens deze methode geproduceerde materialen (uraandioxide, ferrieten en loodzirkonaattitanaat) worden besproken.

Foto-emissie van halfgeleiders

J. van Laar en J. J. Scheer

Het verschijnsel van de foto-emissie heeft een belangrijke rol gespeeld in de geschiedenis van de fundamentele fysica: de empirische wetten voor de foto-emissie vormden voor Einstein het uitgangspunt om, voortbouwende op de quantumhypothese van Planck, te stellen dat het licht uit fotonen bestaat. Anderzijds is de foto-emissie van grote praktische betekenis: menige stralingsdetector en in het bijzonder de meeste beeldversterkers zijn met een fotokatode uitgerust. De op dit moment bestaande fotokatodes die ook voor zichtbaar licht een redelijke gevoeligheid hebben, zijn vrijwel alle min of meer bij toeval gevonden. Het onderstaande artikel laat nu zien dat men ook langs rationele weg tot een goede fotokatode voor zichtbaar licht kan komen.

Inleiding

Beschouw een keten (fig. 1) bestaande uit een vacuümbuis met twee elektrodes, katode en anode, een batterij en een gevoelige stroommeter. De katode is koud, er is geen thermische emissie en er loopt derhalve geen stroom in de keten. Belicht men nu de katode, dan ontstaat er — onder gunstige omstandigheden — een

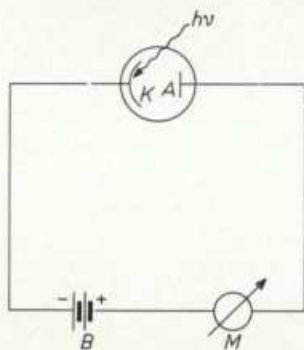


Fig. 1. Principe van de foto-emissie. *K* katode, *A* anode, *B* batterij, *M* microampèremeter. Alleen als de katode met licht wordt bestraald, ontstaat er een meetbare stroom in de keten.

meetbare stroom: het licht maakt elektronen uit de katode vrij. Dit verschijnsel, de *foto-elektrische emissie* of het *uitwendig foto-elektrisch effect*, werd voor metalen reeds in 1850 ontdekt door Elster en Geitel.

De eenvoudige wetten die men voor dit verschijnsel vond waren niet te rijmen met de klassieke golftheorie van het licht. Men kan deze wetten echter gemakkelijk begrijpen als men veronderstelt dat monochromatisch licht met frequentie ν bestaat uit een stroom van lichtquanta, elk met een energie $E = h\nu$ [1]. Een elektron heeft in de katode een lagere energie dan in het vacuüm buiten de katode. Absorbeert een elektron een licht-

quantum [2], dan komt het in een toestand van hogere energie. Is de energie $h\nu$ van het geabsorbeerde lichtquantum voldoende groot, dan is het geëxciteerde elektron in staat de potentiaalbarrière aan het oppervlak te overschrijden.

Uit dit beeld volgen direct de regels die experimenteel werden gevonden: 1) Er bestaat voor de fotonen een drempelenergie E_d waarbeneden geen foto-emissie optreedt, de zg. roodgrens of foto-elektrische uittreearbeid. 2) Het aantal per seconde geëmitteerde elektronen is evenredig met het aantal fotonen dat per seconde op de katode valt; met andere woorden: de foto-elektrische verzadigingsstroom is evenredig met de intensiteit van de lichtbundel. 3) Het maximum $E_{\max}$ van de energie van de geëmitteerde elektronen in vacuüm staat in lineair verband met de foton-energie: $E_{\max} = h\nu - E_d$.

Voor het volgende is het feit van belang dat de geëmitteerde elektronen afkomstig zijn uit een dunne laag aan het oppervlak van de katode. Immers, elektronen geëxciteerd op grotere diepte verliezen door wisselwerking met andere elektronen en met het atoomrooster te veel energie op weg naar het oppervlak om het vacuüm te kunnen bereiken. We veronderstellen dat van de elektronen die op afstand x van het oppervlak worden aangeslagen slechts een fractie evenredig met $\exp(-x/d)$ wordt geëmitteerd. Hierbij is d de zg. uittreediepte: ruwweg komen de foto-elektronen slechts uit een laag aan het oppervlak met dikte d .

In dit artikel behandelen we de foto-emissie van *halfgeleiders*, en in het bijzonder het onderzoek dat de laatste jaren in het Philipslaboratorium te Eindhoven hierover is verricht. Dit onderzoek heeft twee aspecten. a) Men kan het foto-elektrisch effect gebruiken als hulpmiddel om de vaste stof, in ons geval de halfgelei-

Drs. J. van Laar en dr. J. J. Scheer, medewerkers van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

dende materialen, te bestuderen. b) De foto-emissie wordt op grote schaal toegepast in lichtdetectors en men kan trachten, mede op grond van de onder (a) verkregen inzichten, een goede lichtdetector te maken. We willen beide aspecten eerst nog wat nader toelichten en tevens alvast enkele belangrijke resultaten vermelden.

a) Bij het onderzoek van halfgeleiders levert de foto-emissie informatie over de energieniveaus die noemenswaardig met elektronen bezet zijn. De roodgrens geeft onmiddellijk de afstand van het bovenste van deze niveaus tot het vacuümniveau; en wegens de kleine uit-treediepte krijgt men met name informatie over de situatie aan het oppervlak. Op deze punten heeft ons onderzoek hoofdzakelijk betrekking. Andere onderzoekers^[3] hebben de relatieve toestandsdichtheid in de bezette niveaus, en daarmee de bandstructuur, bestudeerd door de golflengte-afhankelijkheid van de foto-emissie te analyseren; extra-informatie kan men daarbij verkrijgen door ook de energieverdeling van de foto-elektronen te meten. Verder zou men kunnen trachten iets te weten te komen over het ontsnapings-mechanisme van de aangeslagen elektronen, dat wil zeggen over de energie-afgifte aan het rooster en eventuele reflexies van de elektronen aan het oppervlak; hieraan is tot nu toe weinig gewerkt.

Behalve de reeds genoemde drempelenergie voor foto-emissie, E_d , is de thermische uittree-arbeid φ een grootheid die — b.v. via contactpotentiaalmetingen — experimenteel direct toegankelijk is; φ is de afstand tussen het vacuümniveau en het Fermi-niveau in de halfgeleider. In het gebruikelijke bandenmodel van de halfgeleider is er een zone van verboden energieën voor de elektronen in het materiaal. Aan het oppervlak zijn er echter in het algemeen — door welke oorzaak dan ook (verontreinigingen, verstoringen van de rooster-regelmaat e.d.) — toestanden voor de elektronen beschikbaar met energieën in deze verboden zone. Deze oppervlaktoestanden zijn van grote invloed op de eigenschappen van de halfgeleider, met name op φ en E_d als functies van de dotering van de halfgeleider. Het model leidt, zoals we zullen zien, voor twee extreme gevallen tot het volgende resultaat.

1) Zijn er veel oppervlaktoestanden, alle bij ongeveer dezelfde energie, dan is φ onafhankelijk en E_d af-

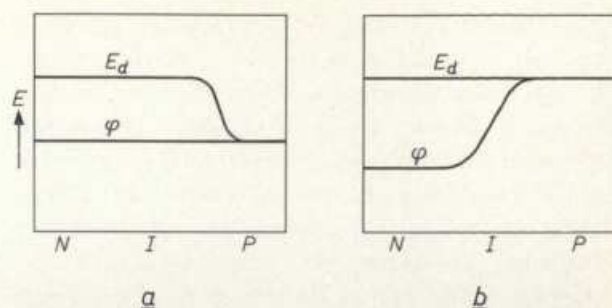


Fig. 2. De drempelenergie E_d voor foto-emissie en de thermische uittree-arbeid φ als functie van de dotering van een halfgeleider, a) bij de aanwezigheid van veel oppervlaktoestanden bij één energie in de verboden zone, b) bij het ontbreken van oppervlaktoestanden. Van links naar rechts loopt de dotering van sterk N via zwak N en zwak P tot sterk P ; in het midden (I) is de halfgeleider intrinsiek.

hankelijk van de dotering (fig. 2a).

2) Zijn er geen oppervlaktoestanden, dan is φ afhankelijk en E_d onafhankelijk van de dotering (fig. 2b).

Wij zullen in dit artikel de resultaten bespreken van ons onderzoek aan *silicium* en aan *galliumarsenide*. Uit onze metingen blijkt dat Si een typische representant is van het eerste geval. Deze situatie blijkt zo vaak op te treden dat men wel verondersteld heeft dat het corresponderende model algemeen geldig is. Onze meetresultaten wijzen er echter op dat GaAs *beslist niet* hieraan voldoet, maar dat integendeel de situatie hierbij vrij goed overeenkomt met het tweede geval.

b) Tracht men nu van een conventionele halfgeleider een goede fotokatode te maken, en met name een detector voor zichtbaar licht, dan moet men in de eerste plaats eisen dat de roodgrens in het rood of het infrarood ligt, met andere woorden dat de drempelenergie voldoende laag is. De bekende halfgeleiders voldoen niet zonder meer aan deze eis. Er bestaat echter een empirisch gevonden middel om de roodgrens naar een lagere energie te verschuiven: *adsorptie van metaal-atomen aan het oppervlak*. Het meest effectieve metaal blijkt cesium te zijn; onder gunstige omstandigheden kan men hiermee de drempelenergie verlagen tot 1,4 eV (de ionisatie-energie van een cesiumatoom in geabsorbeerde toestand; 1,4 eV komt overeen met 0,90 μm golflengte). Deze methode zullen we, weer aan de hand van het bandenmodel, bespreken.

In de tweede plaats moet het rendement een redelijke waarde hebben. Daartoe moet men onder meer eisen dat een belangrijke fractie van de fotonen in de uittreelaag wordt geabsorbeerd. Sterk P -gedoteerd GaAs neemt, indien met Cs bedekt, in dit opzicht een bijzondere plaats in. Het vacuümniveau komt in dit systeem namelijk vrijwel op dezelfde hoogte te liggen als de onderkant van de geleidingsband. Dit betekent dat een elektron, eenmaal naar de geleidingsband geëxciteerd, nagenoeg geen kinetische energie nodig heeft om buiten

[1] A. Einstein, Ann. Physik **17**, 132, 1905.

[2] We mogen in het algemeen aannemen dat een elektron hoogstens één lichtquantum absorbeert. Excitatieprocessen waarin een elektron twee quanta absorbeert zijn ook bekend; hiervoor zijn echter zeer speciale omstandigheden vereist. Zie b.v. H. Sonnenberg, H. Heffner en W. Spicer, Appl. Phys. Letters **5**, 95, 1964. De drempelenergie (zie verder) wordt dan een factor 2 lager en de relatie tussen de aantallen opvallende fotonen en geëmitteerde elektronen wordt kwadratisch.

[3] D. Brust, Phys. Rev. **139**, A 489, 1965; M. L. Cohen en J. C. Phillips, Phys. Rev. **139**, A 912, 1965; N. B. Kindig en W. E. Spicer, Phys. Rev. **138**, A 561, 1965.

de halfgeleider te treden. De uittreediepte wordt daarvoor van de orde van de diffusie-recombinatielengte, d.i. vele malen groter dan de uittreediepten die men gewoonlijk ontmoet. Op grond van deze overwegingen hebben we een fotokatode gemaakt van *P*-GaAs bedekt met Cs. Aan de blauwe kant van het zichtbare spectrum vonden we daarbij het opmerkelijke rendement van omstreeks 0,30 elektron per opvallend foton.

Het eerste foto-emissie-onderzoek aan halfgeleiders

potentiële energie van een elektron in vacuüm (E_{vac}) ligt een bedrag φ boven het Fermi-niveau. We verwachten foto-elektronen uit het metaal indien voor het opvallend licht geldt: $h\nu \geq \varphi$. De thermische uittree-arbeid φ is bij een metaal dus gelijk aan de foto-elektrische uittree-arbeid E_d . Voor de bepaling van φ staan ons nog andere methodes, b.v. contactpotentiaalmetingen, ten dienste en de uitkomsten kunnen worden vergeleken.

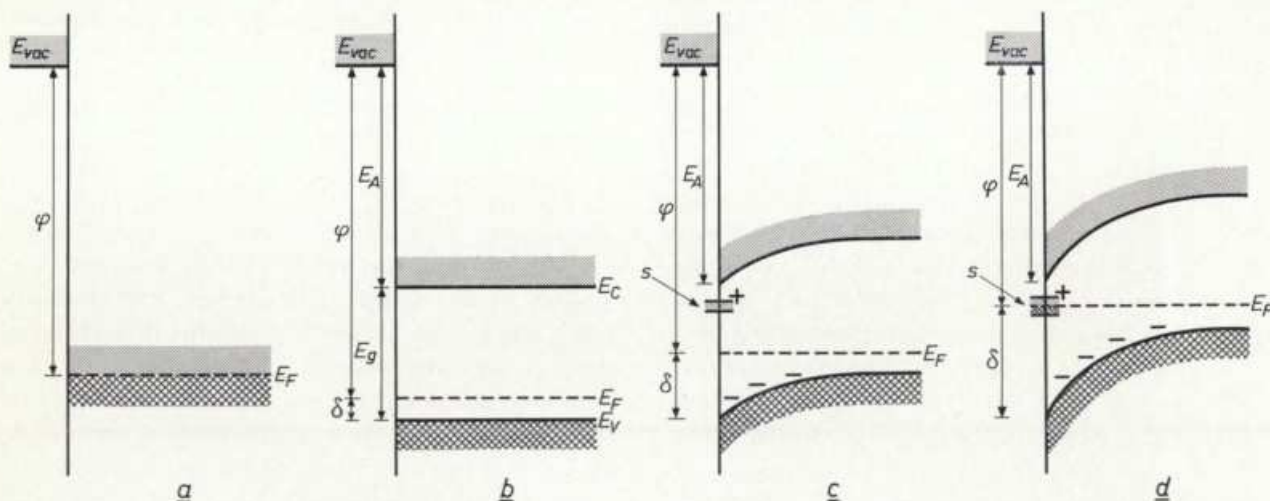


Fig. 3. De energiebanden aan het oppervlak van een materiaal. E_{vac} is de potentiële energie van een elektron in vacuüm, E_F het Fermi-niveau in het materiaal. $\varphi = E_{vac} - E_F$ is de thermische uittree-arbeid.

a) Metaal. De drempel voor foto-emissie E_d is hier gelijk aan φ .

b) Halfgeleider zonder donors of acceptors aan het oppervlak. E_C onderstrand geleidingsband, E_V bovenrand valentieband, $E_g = E_C - E_V$ bandafstand. $E_A = E_{vac} - E_C$ is de elektronen-affiniteit. $\delta = E_F - E_V$ geeft de hoogte van het Fermi-niveau ten opzichte van de banden. De drempel voor foto-emissie is $E_d = \varphi + \delta = E_A + E_g$.

c) Halfgeleider met oppervlaktoestanden s in een klein energiegebied. De donors aan het oppervlak staan elektronen af aan de acceptors in het materiaal. Door de negatieve ruimteladingslaag die hierbij ontstaat, worden de energiebanden gekromd.

d) Halfgeleider met *gestabiliseerd* Fermi-niveau. Bij een overmaat aan oppervlakdonors staan deze slechts hun elektronen af tot het Fermi-niveau samenvalt met de oppervlakkniveaus. Het Fermi-niveau aan het oppervlak is dan onafhankelijk van de dotering van het materiaal.

werd, nu 20 jaar geleden, gedaan aan opgedampde lagen^[4]. Ten einde goed gedefinieerde materialen en oppervlakken te krijgen, hebben wij uitsluitend gewerkt met in vacuüm gespleten monokristallen. Wij zien er van af nader in te gaan op experimentele details.

Beschrijving van de foto-emissie met behulp van het bandenmodel van de vaste stof

Aan de hand van het bandenmodel^[5] bespreken we nu wat men in verschillende gevallen kan verwachten voor de drempelenergie E_d voor foto-emissie en voor de thermische uittree-arbeid φ .

We beschouwen eerst de situatie in een metaal (fig. 3a). De geleidingsband is — althans bij lage temperatuur — tot aan het Fermi-niveau E_F met elektronen gevuld. De energetisch hoger gelegen niveaus zijn nagenoeg alle leeg. Aan het oppervlak tussen metaal en vacuüm is er een potentiaaldrempel: de

Beschouwen we nu een analoog eenvoudig model van een halfgeleider, zie fig. 3b. Het Fermi-niveau ligt hier in een verboden gebied. De energieband eronder (de valentieband; bovenkant E_V) is geheel met elektronen gevuld, de band erboven (de geleidingsband; onderkant E_C) is geheel leeg. Naast de uittree-arbeid $\varphi = E_{vac} - E_F$ introduceren we nog de *affiniteit* $E_A = E_{vac} - E_C$, de *bandafstand* $E_g = E_C - E_V$ en de grootte $\delta = E_F - E_V$, die de ligging van het Fermi-niveau ten opzichte van de banden geeft. Bij foto-emissie zijn de elektronen afkomstig uit de valentieband^[6]; derhalve verwachten we voor de drempel-energie $E_d = E_A + E_g = \varphi + \delta$.

Welke invloed moet men in dit model nu verwachten van dotering van het hele materiaal (volumedotering) op de grootte E_d en φ ? Volumedotering laat in eerste benadering de ligging van de energiebanden ongewijzigd, maar beïnvloedt de bezetting van de niveaus

en daarmee de positie van het Fermi-niveau; de grootte δ kan men alle waarden geven tussen 0 en E_g . Uit fig. 3b volgt dan onmiddellijk dat φ door middel van volumedotering gevarieerd kan worden tussen E_A en $E_A + E_g$, terwijl $E_d = E_A + E_g$ onafhankelijk is van de volumedotering. Voor elke volumedotering kan men δ bepalen uit de eigenschappen van de halfgeleider (geleidingsvermogen, Hall-coëfficiënt). De thermische uittree-arbeid $\varphi = E_d - \delta$ kan dus weer, hoewel minder direct dan bij een metaal, uit foto-emissiemetingen worden afgeleid.

In het bovengeschetste model is aangenomen dat het oppervlak geen complicaties veroorzaakt, met andere woorden dat de energieniveaus niet van de plaats in de halfgeleider afhangen. Vatten we de horizontale coördinaat als plaatscoördinaat op (zoals we in het vervolg steeds zullen doen), dan komt dit daarin tot uiting dat de energiebanden door horizontale rechte lijnen worden begrensd. Het is echter bekend^[7] dat aan het oppervlak van een halfgeleider vrijwel steeds een *kromming van de energiebanden* optreedt ten gevolge van de daar aanwezige extra-donors of -acceptors met energieniveaus in de verboden zone. Stel nl. eens dat er in een halfgeleider van het type *P* een grote concentratie donorniveaus aan het oppervlak aanwezig is in een zodanige positie ten opzichte van de banden dat ze boven het Fermi-niveau zouden liggen indien de banden recht liepen. Dit nu is geen evenwichtstoestand; de donors aan het oppervlak zullen elektronen afstaan aan de acceptors in het materiaal: er ontstaat een negatief ruimteladingsgebied nabij het oppervlak gecombineerd met een positieve oppervlaklading. Hierdoor daalt de potentiaal aan het oppervlak, dus de banden worden aan het oppervlak naar beneden gekromd (fig. 3c).

Om het potentiaalverloop aan het oppervlak te berekenen, neemt men meestal aan dat in een laag van een bepaalde dikte de acceptorniveaus alle gevuld zijn, terwijl daarbuiten de acceptorniveaus alle leeg zijn. Men heeft in deze laag (een zg. Schottky-laag) dus een constante, van nul verschillende, ruimteladingsdichtheid en daarbuiten een ruimteladingsdichtheid nul. Lost men (in een gerationaliseerd stelsel) de vergelijking van Poisson op voor deze ladingsverdeling, dan vindt men^[8] in de laag een met de afstand x tot het oppervlak kwadratisch verlopende potentiaal V :

$$V = Ne(x - x_0)^2/2\epsilon, \quad \dots \quad (1)$$

waarin N de concentratie van de acceptors is, e de elementaire lading, ϵ de diëlektrische constante en x_0 de dikte van de ruimteladingslaag. De totale bandkromming ΔV (het potentiaalverschil tussen oppervlak en inwendige) is dus:

$$\Delta V = Nex_0^2/2\epsilon. \quad \dots \quad (2)$$

Hieruit volgt — en dit is van groot belang voor het volgende — dat voor een gegeven totale bandkromming de ruimteladingslaag des te dikker is, en de bandkromming dus des te geleidelijker, naarmate de volumedotering geringer is.

Is het aantal oppervlakdonors per cm^2 van het oppervlak zeer groot, en liggen zij alle bij vrijwel dezelfde energie, dan zullen zij slechts zolang elektronen afstaan aan de acceptors in het materiaal tot het Fermi-niveau aan het oppervlak juist samenvalt met dit donorniveau (fig. 3d). Het Fermi-niveau aan het oppervlak, en daarmee de thermische uittreepotentiaal φ , is dus onafhankelijk van de dotering; men spreekt in dit geval van een *gestabiliseerd Fermi-niveau*. De bandkromming wordt nu bepaald door dit niveau en door de positie van de banden in het inwendige ten opzichte van het Fermi-niveau (d.i. door de dotering).

Wat is in dit geval de invloed van de dotering op de drempel voor foto-emissie, E_d ? Beschouw daartoe fig. 4. Daarin is, bij gestabiliseerd Fermi-niveau, de valentieband getekend voor *P*-doteringen van verschil-

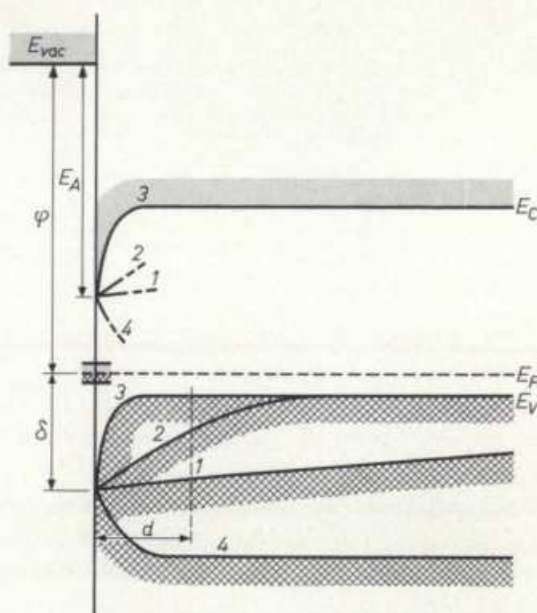


Fig. 4. Het verband tussen volumedotering en valentiebandemissie als het Fermi-niveau gestabiliseerd is. d uittreediepte. Overige symbolen als in fig. 3. 1 zwakke *P*-dotering, 2 sterkere, 3 zeer sterke *P*-dotering, 4 sterke *N*-dotering. De geleidingsband is alleen voor geval 3 getekend. Geval 1 correspondeert met het „rechte-bandenmodel“ van fig. 3b, $E_d \approx \varphi + \delta$. In geval 3 zijn de fotoelektronen voornamelijk afkomstig van niveau $E_V \approx E_F$, zodat $E_d \approx \varphi$. In geval 4 is $E_d = \varphi + \delta$, maar bij de drempelenergie is de opbrengst voor foto-emissie aanzienlijk kleiner dan in het rechte-bandenmodel (1).

[4] L. Apker, E. Taft en J. Dickey, Phys. Rev. **74**, 1462, 1948.

[5] Voor een nadere toelichting van dit model zie b.v. L. Heijne, Philips techn. T. **25**, 262, 1963.

[6] Dit geldt voor halfgeleiders van het type *P* en voor niet te sterk gedoteerd type *N*. Voor zeer sterk *N*-gedoteerd materiaal verwachten we enige emissie uit de geleidingsband. Deze is echter nooit met zekerheid gevonden.

[7] J. Bardeen, Phys. Rev. **71**, 717, 1947.

[8] Zie b.v. W. Schottky, Z. Phys. **118**, 539, 1941/42.

lende sterkte en voor één N -dotering (de geleidingsband is slechts in één geval getekend). Zoals we zagen, verloopt de kromming in een des te dunnere laag naarmate de dotering sterker is. Is de dotering voldoende zwak (fig. 4, kromme 1), dan is de fractie van de bandkromming die plaats heeft binnen de uittreediepte d verwaarloosbaar. Dan is de drempel E_d gelijk aan $E_g + E_A$, evenals bij de rechtlopende banden van fig. 3b. Bij sterkere P -dotering treedt nu een verlaging van de drempelenergie E_d op, aangezien de banden in het inwendige ten opzichte van het vacuümniveau worden opgetild; deze verhoging wordt meer merkbaar in de emissie naarmate de bandbuiging voor een groter deel binnen de uittreediepte valt (fig. 4, krommen 2 en 3). Voor zeer sterke P -dotering is $E_d \approx \varphi$, aangezien het Fermi-niveau in het volume dan ongeveer met de bovenkant van de valentieband samenvalt en de dikte van het ruimteladingsgebied kleiner is dan de uittreediepte.

Fig. 4, kromme 4, geeft de valentieband voor sterke N -dotering, bij gestabiliseerd Fermi-niveau. Voor dit geval moeten we wel dezelfde roodgrens verwachten als bij rechte banden, maar een kleinere opbrengst van de emissie voor foton-energieën dicht bij de drempel.

Tabel I geeft een samenvatting van het gedrag van φ en E_d in beide modellen bij variatie van de dotering (zie ook fig. 2).

Tabel I.

model	$\varphi =$	$E_d =$
rechte banden	E_A voor sterke N -dotering $E_A + E_g$ voor sterke P -dotering	$E_A + E_g$, onafhankelijk van de dotering
gestabiliseerd Fermi-niveau	$E_A + E_g - \delta$, onafhankelijk van de dotering	$E_A + E_g$ voor N - tot zwakke P -dotering; $E_A + E_g - \delta$ (dus $= \varphi$) voor sterke P -dotering

In werkelijkheid kunnen natuurlijk tussengevallen optreden, waarbij δ aan het oppervlak niet, zoals bij rechte banden, gelijk is aan de waarde in het inwendige, maar ook niet, als bij een gestabiliseerd Fermi-niveau, onafhankelijk is van de dotering.

Bij het analyseren van meetresultaten moet men erop bedacht zijn dat de oppervlakkenniveaus zelf foto-elektronen kunnen emitteren, hetgeen vooral het zwakke begin van de valentiebandemissie kan maskeren. Om deze reden is N -geleidend materiaal in het algemeen minder geschikt voor onderzoek van de valentiebandemissie, daar deze in dit geval nabij de drempel extra laag is.

De experimentele resultaten voor silicium

Aan de hand van het gegeven model behandelen we thans de door ons verkregen meetresultaten aan sili-

ciummonokristallen [9]. Beschouwen we eerst de spectrale verdeling van de emissie voor zwak gedoteerde materialen, nl. met 10^{16} ladingdragers per cm^3 , zowel van het type P als van het type N (fig. 5). We zien in de eerste plaats dat de spectrale verdeling voor P - en voor N -materiaal hetzelfde is, waaruit volgt dat deze doteringen voldoende zwak zijn om de banden als recht te mogen beschouwen (dikte van de ruimteladingslaag $\gg$ uittreediepte voor foto-elektronen).

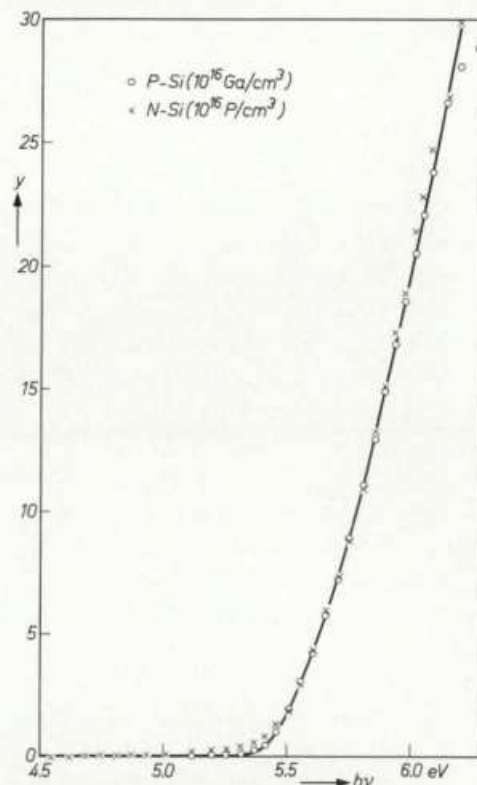


Fig. 5. Opbrengst y van de foto-emissie voor P - en N -silicium (1×10^{16} ladingdragers/ cm^3) als functie van de foton-energie $h\nu$. De getrokken curve stelt de relatie $y = 42(h\nu - 5,4)^{3/2}$ voor. De schaal voor y is willekeurig.

Ten tweede ziet men dat de kromme uit twee gedeelten bestaat, te weten een „staart” met zeer lage opbrengst gevolgd door een steil oplopend gedeelte met beginpunt 5,4 eV. Het staartgedeelte interpreteren we als emissie uit oppervlakkenniveaus. In het volgende zullen twee argumenten hiervoor worden aangevoerd. Het steile deel van de curve wordt toegeschreven aan de eigenlijke valentiebandemissie, waarvan de drempel-energie dus 5,4 eV is. Dit gedeelte van de kromme blijkt goed te worden beschreven met de zuiver empirische formule $y \sim (h\nu - 5,4)^{3/2}$, waarin $h\nu$ de energie van de fotonen in elektronvolt is.

[9] J. van Laar en J. J. Scheer, Philips Res. Repts. 17, 101, 1962, en Rep. Int. Conf. on the physics of semiconductors, Exeter 1962, blz. 827 (uitg. Inst. Phys./Phys. Soc., Londen 1962).

[10] G. W. Gobeli en F. G. Allen, Phys. Rev. 127, 141, 1962.

Beschouwen we nu de emissie van sterker gedoteerd *P*-materiaal (1×10^{19} , 6×10^{19} en 1×10^{20} ladingdragers per cm^3). Volgens de verwachtingen zal de emissie, naarmate de dotering toeneemt, bij lagere energie moeten beginnen ten gevolge van de besproken bandkromming door de aanwezigheid van oppervlakkig niveau (fig. 4, krommen 2 en 3). Dit blijkt inderdaad duidelijk uit de gevonden spectrale verdelingen (fig. 6). De invloed van de dotering kunnen we ook kwantitatief voorspellen als we aannemen dat het Fermi-niveau aan het oppervlak van silicium gestabiliseerd is en dat de bandemissie bij rechte banden gegeven wordt door $y = C(h\nu - 5,4)^{3/2}$. Deze berekening is nader toegelicht in het Aanhangsel van dit artikel. De vaste positie van het Fermi-niveau ten opzichte van het vacuüm-niveau (gegeven door φ) en de uittreediepte d kunnen bij de experimenten worden aangepast. Bij $d = 2,0$ nm en $\varphi = 4,90$ eV wordt een redelijke overeenstemming tussen berekening en experiment gevonden (fig. 7a,b,c). De hier gevonden waarde $\varphi = 4,90$ eV klopt goed met de waarde die door andere auteurs uit contactpotentiaalmetingen is afgeleid [10].

Uit het bovenstaande volgt het eerste argument voor

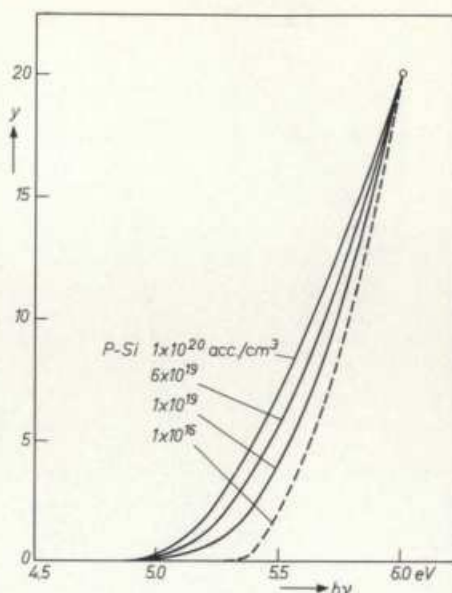


Fig. 6. Invloed van de dotering op de foto-emissie van silicium. De opbrengst y is uitgezet als functie van de foton-energie $h\nu$, voor drie volumedoteringen: 1×10^{19} , 6×10^{19} en 1×10^{20} acceptors/ cm^3 . Ter vergelijking is de opbrengst voor zwak gedoteerd materiaal (1×10^{16} acc./ cm^3) ook getekend (streeplijn, overgenomen uit fig. 5). De krommen zijn gereduceerd op gelijke ordinaat bij $h\nu = 6,0$ eV.

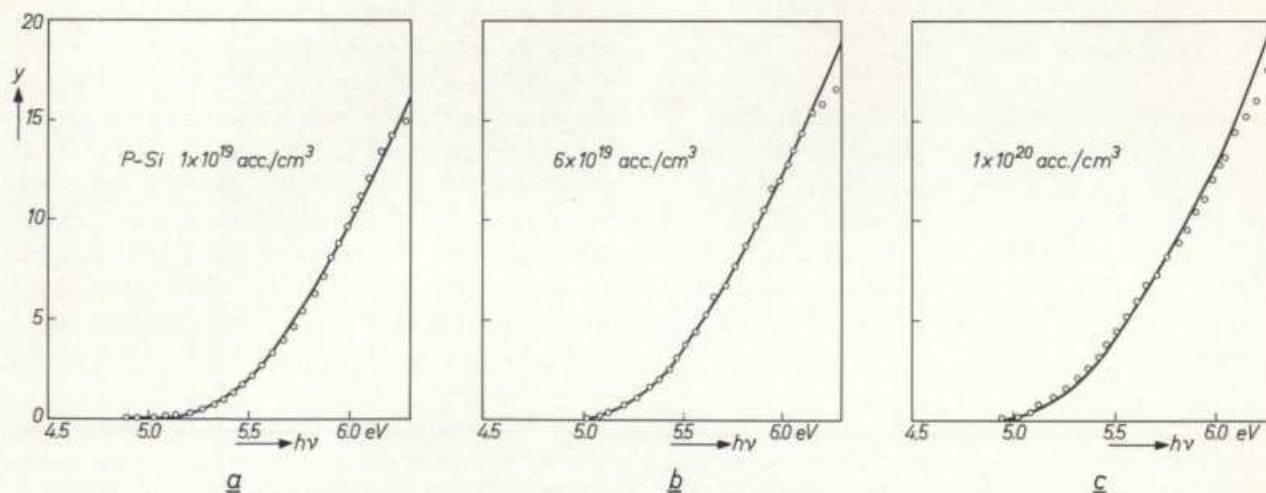


Fig. 7. Vergelijking van de meetresultaten met de berekende spectrale verdeling van de foto-emissie voor *P*-silicium. a) 1×10^{19} acceptors/ cm^3 , b) 6×10^{19} acceptors/ cm^3 , c) 1×10^{20} acceptors/ cm^3 . De berekening (zie het Aanhangsel) is uitgevoerd voor een gestabiliseerd Fermi-niveau met $\varphi = 4,9$ eV en een uittreediepte $d = 2,0$ nm. Deze waarden geven de beste aansluiting bij de experimentele resultaten.

de genoemde interpretatie van de staartemissie van zwak gedoteerd materiaal, als emissie uit oppervlakkig niveau. We zien in fig. 7 nl. dat de krommen voor sterke doteringen geen extra-staart in de emissie meer vertonen. Dit is juist wat we verwachten voor emissie uit oppervlakkig niveau: deze schuift niet mee naar lagere

energie bij sterkere *P*-dotering en verdwijnt derhalve geheel in de sterkere bandemissie.

Het tweede argument voor onze interpretatie is, dat, bij zeer nauwkeurige meting aan zwak gedoteerd materiaal, het beginpunt van de staartemissie blijkt te liggen bij 4,85 eV (fig. 8), en dit is volgens bovengenoemde

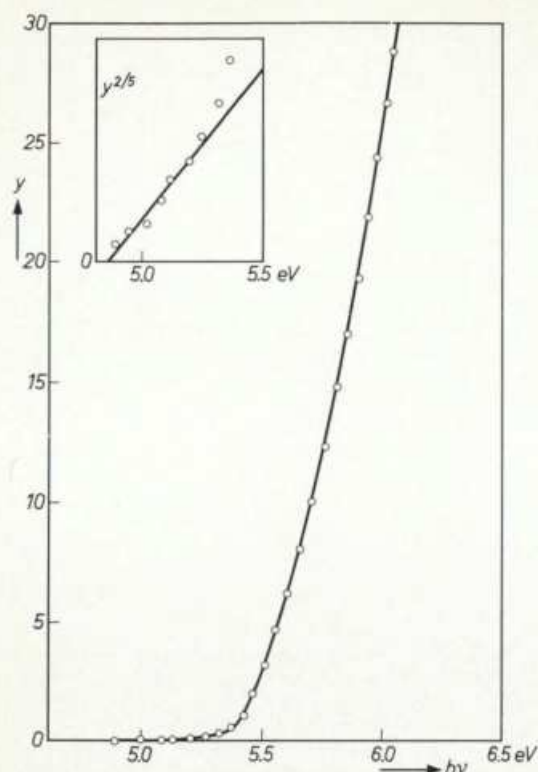


Fig. 8. De foto-emissie van zwak *P*-gedoteerd silicium ($1,6 \times 10^{16}$ Ga/cm³): de opbrengst y als functie van de foton-energie $h\nu$. In de inzet is $y^{2/5}$ tegen $h\nu$ uitgezet. De getrokken curve stelt de relatie

$$y = (h\nu - 4,85)^{5/2} + 28,3(h\nu - 5,36)^{3/2}$$

voor. De staartemissie ($h\nu < 5,4$ eV) wordt toegeschreven aan emissie uit de oppervlakkniveaus.

contactpotentiaalmetingen van Gobeli en Allen^[10] juist de positie van het Fermi-niveau^[11]. (Door deze onderzoekers wordt overigens de staartemissie anders geïnterpreteerd.) Dit deel van de emissie blijkt te kunnen worden beschreven met de empirische formule $y \sim (h\nu - 4,85)^{5/2}$. Samengevat wordt de gehele spectrale verdeling voor zwak gedoteerd materiaal dus gegeven door:

$$y = C_1(h\nu - 4,85)^{5/2} + C_0(h\nu - 5,4)^{3/2},$$

waarin C_0/C_1 ongeveer de waarde 30 blijkt te hebben.

Uit het voorgaande volgt dat de foto-emissie van silicium beschreven kan worden door aan te nemen dat het Fermi-niveau aan het oppervlak gestabiliseerd is op 4,9 eV beneden vacuüm en dat E_A de waarde $5,4 - 1,1 = 4,3$ eV heeft ($E_g = 1,1$ eV). Het Fermi-niveau ligt aan het oppervlak dus op 0,6 eV beneden de onderkant van de geleidingsband.

Deze stabilisatie van het Fermi-niveau treedt op voor volumedoteringen tot 10^{20} cm⁻³, type *P*. Met verg. (2) kan men het aantal gevulde acceptors per eenheid van oppervlakte van de ruimteladingslaag berekenen. Met $N = 10^{20}$ cm⁻³, $\Delta V = 0,5$ volt, $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$, $\epsilon_r = 11,8$, $\epsilon_0 = 8,9 \times 10^{-12}$ F/m en $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C vinden we hiervoor: $Nx_0 = (2\Delta V \epsilon N / e)^{1/2} \approx 10^{13}$ cm⁻². Om deze

lading te kunnen leveren, moeten er minstens 10^{13} oppervlakkniveaus per cm² zijn. Deze niveaus moeten gelokaliseerd zijn binnen een energiegebied van 0,1 eV, zoals volgt uit de nauwkeurigheid waarmee de stabilisatie van het Fermi-niveau werd vastgesteld.

De gevonden 5/2-machtsvorm voor de emissie uit oppervlakkniveaus blijkt vaak op te treden, ook in gevallen van oppervlakkniveaus ten gevolge van verontreinigingen^[12]. De 5/2 macht werd b.v. gevonden voor de staartemissie van oppervlakken van CdTe, die — door splijten in lucht of stoken in vacuüm — verontreinigd zijn. De staartemissie moet daarbij inderdaad aan de verontreinigingen worden toegeschreven, omdat een schoon oppervlak, verkregen door klieven in vacuüm, een emissie heeft zonder staartgedeelte^[13].

De experimentele resultaten voor galliumarsenide

In het geval van silicium vonden we een nagenoeg gestabiliseerd Fermi-niveau aan het oppervlak. Onze resultaten voor galliumarsenide^[14] tonen duidelijk aan dat hier het Fermi-niveau *niet* gestabiliseerd is en dat de situatie zelfs vrij goed overeenkomt met het eenvoudige rechte-bandenmodel (zie fig. 3b).

Een eerste aanwijzing voor het ontbreken van oppervlakkniveaus vormt de spectrale verdeling van de foto-emissie voor zwak *P*-gedoteerd materiaal (fig. 9). Deze bestaat uit een gedeelte dat kan worden weergegeven met behulp van de empirische relatie $y \sim (h\nu - 5,57)^{3/2}$, waarbij slechts een kleine extra-staart voor lage foton-energie optreedt. De 3/2-machtsvorm was in het geval van silicium karakteristiek voor de valentieband-emissie. Indien dit voor galliumarsenide eveneens het geval is, betekent de kleine staartemissie dat de oppervlakkniveaus slechts in geringe concentratie aanwezig zijn, zodat stabilisatie van het Fermi-niveau hier wellicht niet optreedt. Dit blijkt inderdaad duidelijk uit de geringe invloed van de volumedotering op de foto-emissie (fig. 10).

Voor een gestabiliseerd Fermi-niveau kan deze invloed worden berekend op dezelfde wijze als in het geval van silicium. We nemen daartoe aan dat de uit-treediepte in GaAs eveneens 2,0 nm bedraagt. De berekening is uitgevoerd voor twee posities van het Fermi-niveau, gegeven door resp. $\delta = 0,1$ eV en $\delta = 0,7$ eV aan het oppervlak. Uit fig. 11 en 12 blijkt dat de eerste keuze slecht en de tweede in het geheel niet met de experimenten klopt. We concluderen derhalve dat het Fermi-niveau niet gestabiliseerd is.

[11] Uit de waarden van η , nl. 4,85 eV voor zwak gedoteerd en 4,90 eV voor sterk gedoteerd *P*-materiaal, blijkt dat de stabilisatie van het Fermi-niveau niet volkomen is.

[12] J. J. Scheer en J. van Laar, Physics Letters 3, 246, 1963.

[13] J. J. Scheer en J. van Laar, Philips Res. Repts. 16, 323, 1961.

[14] J. van Laar en J. J. Scheer, Surface Sci. 8, 342, 1967.

[15] W. E. Spicer, J. appl. Phys. 31, 2077, 1960.

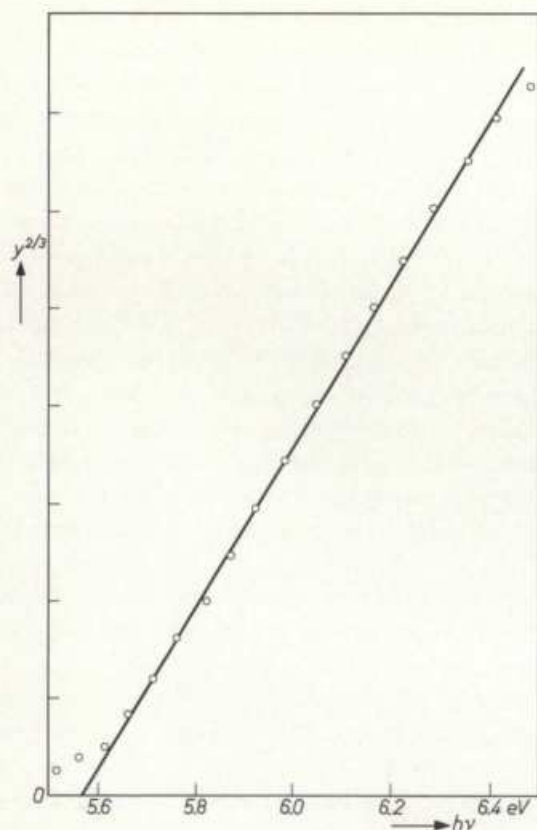


Fig. 9. De foto-emissie van zwak *P*-gedoteerd GaAs ($2,5 \times 10^{17}$ acceptors/cm³). Uitgezet is de $2/3$ macht van de opbrengst y als functie van de foton-energie $h\nu$. De staartemissie is van weinig betekenis.

Deze conclusie wordt bevestigd door de wijze waarop volumedotering de thermische uittree-arbeid φ beïnvloedt. Om hier inlichtingen over te verkrijgen, werd het verschil in φ tussen *N*- en *P*-materiaal bepaald met behulp van contactpotentiaalmetingen [14]. De uitkomst van deze experimenten leert dat het φ -verschil zelfs voor licht gedoteerd materiaal ongeveer overeenkomt met het verschil in positie van het Fermi-niveau in het volume. Dit is in overeenstemming met de veronderstelling dat de banden ongeveer recht lopen tot aan het oppervlak.

Fotokatodes voor zichtbaar licht; verlaging van de uittreepotentialaal door adsorptie

We gaan ten slotte nog wat nader in op het in de inleiding onder (b) vermelde probleem: het maken van een goede fotokatode voor zichtbaar licht. We merken allereerst op dat van de bekende goede fotokatodes het maximumrendement zeer hoog kan zijn, nl. wel 0,30 (uitgedrukt in elektronen per opvallend foton). Een dergelijk rendement is nauwelijks voor verbetering vatbaar. Voor de fotokatode Na₂KSb-Cs [15] is de roodgrens 0,85 μ m; dit is voldoende langgolvig voor de detectie van zichtbaar licht. De bestaande katodes voorzien dus redelijk in de behoefte aan detectors voor zichtbaar licht.

De goede katodes zijn alle min of meer empirisch gevonden. Het is achteraf wel gebleken dat alle goede

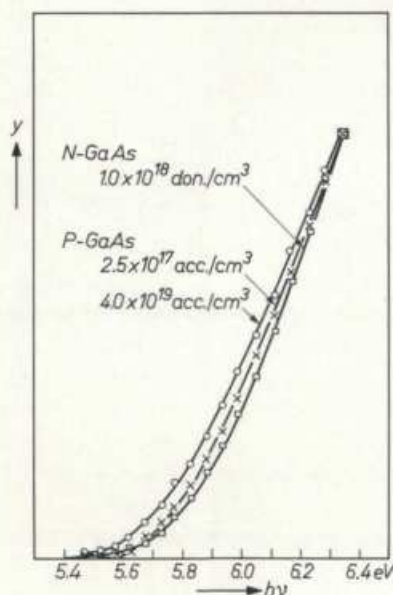


Fig. 10. Invloed van de volumedotering op de foto-emissie van GaAs: de opbrengst y als functie van de foton-energie $h\nu$ voor type *P* met $4,0 \times 10^{19}$ en met $2,5 \times 10^{17}$ acceptors/cm³, en voor type *N* met $1,0 \times 10^{18}$ donors/cm³. De krommen zijn gereduceerd op gelijke ordinaat bij $h\nu = 6,35$ eV.

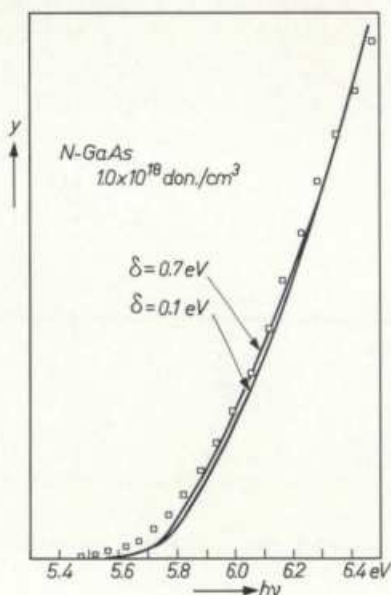


Fig. 11. De opbrengst y als functie van $h\nu$ voor *N*-GaAs, 1×10^{18} donors/cm³, theoretisch, voor twee waarden van δ en voor een uittree-diepte d van 2,0 nm. De experimentele punten (vierkantjes) zijn dezelfde als in fig. 10. De krommen zijn weer gereduceerd op gelijke ordinaat bij $h\nu = 6,35$ eV.

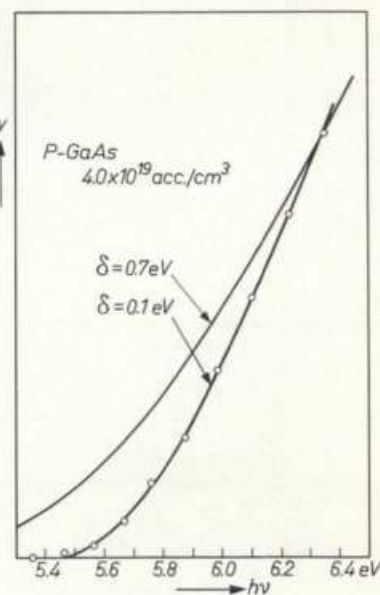


Fig. 12. Als fig. 11, maar voor *P*-GaAs, 4×10^{19} acceptors/cm³. De corresponderende experimentele punten van fig. 10 zijn slechts ten dele overgenomen (cirkeltjes). Het nulpunt van de theoretische kromme (d.i. de drempelenergie E_d) voor $\delta = 0,7$ eV ligt bij $E_A + E_g - \delta = 5,57 - 0,7 = 4,87$ eV.

katodes halfgeleiders van het type P zijn. De vraag komt nu naar voren of het ook mogelijk is een fotokatode te maken volgens rationele overwegingen, uitgaande van bekende halfgeleiders.

Voor het verkrijgen van een hoog rendement komt slechts valentiebandemissie in aanmerking. In het behandelde voorbeeld van silicium lag de roodgrens E_d van deze emissie voor sterk P -gedoteerd materiaal bij 4,9 eV, dus ver in het ultraviolet (0,25 μm). Voor GaAs is het niet mogelijk de emissie door middel van bandkromming naar lagere energie te verschuiven, en E_d is hier nog hoger (5,6 eV). Voor de meeste halfgeleiders vindt men dergelijke hoge waarden.

Zoals reeds in de inleiding vermeld, bestaat er echter een middel om de roodgrens naar een lagere energie te verschuiven: adsorptie van elektropositieve metaal-atomen aan het oppervlak van de halfgeleider. Deze methode zullen we thans behandelen.

Stel we hebben een P -halfgeleider waarvan het Fermi-niveau aan het oppervlak niet gestabiliseerd is (zie fig. 13). Aan dit oppervlak worden nu metaal-atomen geadsorbeerd (fig. 13a). De ionisatie-energie van deze atomen in geadsorbeerde toestand zij I_{ads} (deze behoeft niet gelijk te zijn aan de ionisatie-energie van het vrije

atoom). Is I_{ads} nu kleiner dan de thermische uittree-arbeid ϕ van de halfgeleider, dan staan de metaal-atomen een elektron af aan de volume-acceptors van de halfgeleider. Er ontstaat een negatieve ruimtelading in de halfgeleider en een tegengestelde oppervlaklading van de metaalionen. De negatieve ruimtelading veroorzaakt bandkromming: de potentiaal in het inwendige van de halfgeleider stijgt ten opzichte van het vacuüm-niveau. Bij voortgaande adsorptie van atomen neemt de bandkromming toe. Dit proces gaat door totdat de onderkant van de geleidingsband aan het oppervlak iets beneden het Fermi-niveau is gekomen (fig. 13b). Vanaf dit ogenblik komen de elektronen van de geadsorbeerde atomen in de geleidingsband terecht, waarin het aantal beschikbare toestanden zeer groot is; de ruimtelading wordt niet meer groter en de band wordt dus niet verder gekromd. De metaalionen vormen met de elektronen in de geleidingsband een dipool laag aan het oppervlak. Deze elektronen kunnen worden opgevat als de beeldlading van de ionen: het oppervlak heeft nu een metaliek karakter gekregen. Ten gevolge van de toenemende potentiaalsprong over de dipool laag stijgt het Fermi-niveau ten opzichte van vacuüm. Dit gaat door totdat het Fermi-niveau samenvalt met het donorniveau van

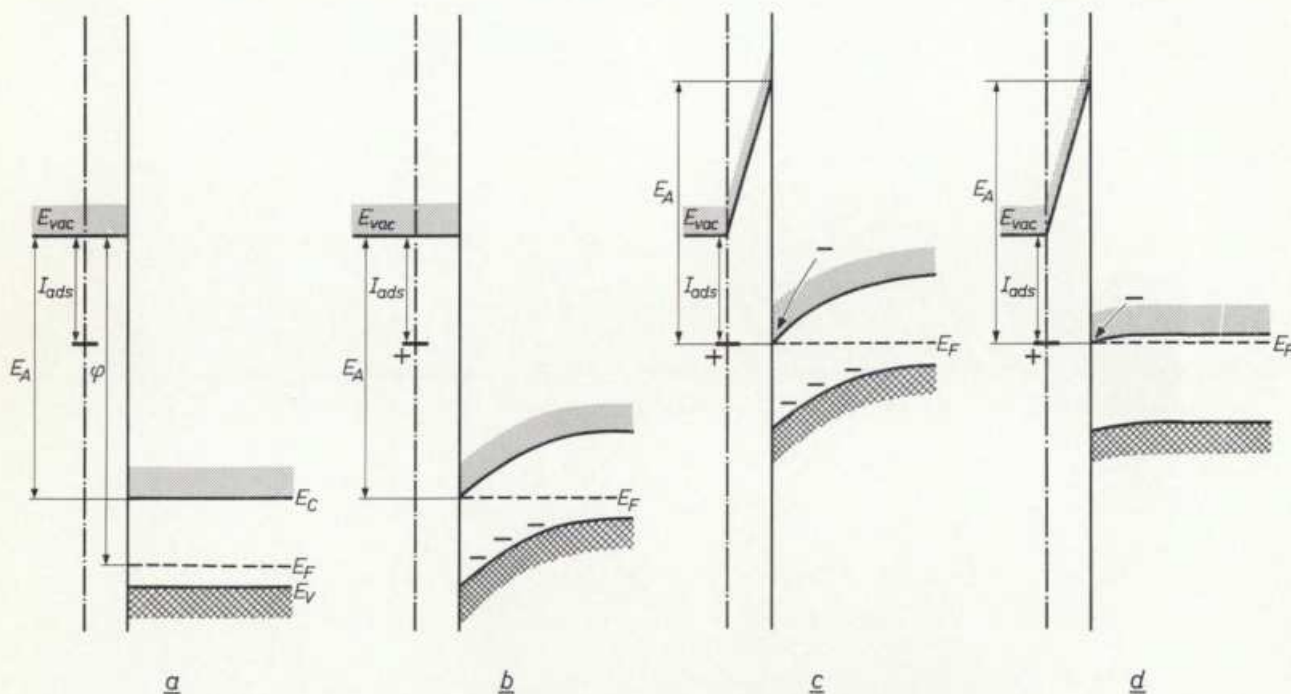


Fig. 13. Verlaging van de drempelenergie voor foto-emissie door de adsorptie van metaal-atomen. a) Is de ionisatie-energie I_{ads} van een geadsorbeerd metaal-atoom kleiner dan de uittree-arbeid van het schone oppervlak van P -materiaal, dan staan de metaal-atomen elektronen af aan de acceptors in het materiaal. Hierdoor treedt bandkromming op, die doorgaat totdat E_C aan het oppervlak bij de onderrand van de geleidingsband ligt (b). Daarna komen de afgestane elektronen in de geleidingsband. Deze vormen met de positieve metaalionen een dipool laag, waardoor de niveaus in de halfgeleiders worden opgetild ten opzichte van E_{vac} . Dit gaat door totdat de optimale situatie c is bereikt, waarin $\phi = I_{ads}$ is. In N -materiaal (d) treedt nagenoeg geen bandkromming op; daar wordt vrijwel vanaf het begin een dipool laag gevormd door de positieve metaalionen en de afgestane elektronen in de geleidingsband.

het geadsorbeerde atoom (I_{ads} beneden vacuümniveau). In deze situatie is $\varphi = I_{ads}$ (fig. 13c). Bij verdere adsorptie neemt de halfgeleider geen elektronen meer op.

Aangezien de elektronen kunnen tunnelen door de potentiaalbarrière van de dipool laag, is de drempel-energie voor foto-emissie E_d ten slotte gedaald tot I_{ads} in sterk P -gedoteerd materiaal. In zwak P -gedoteerd materiaal („rechte banden”) is, na adsorptie van metaal atomen, $E_d = I_{ads} + E_g$, evenals in N -materiaal, waarin vrijwel geen bandkromming optreedt (fig. 13d).

We gaan nu na wat er gebeurt bij adsorptie van metaal atomen aan een halfgeleideroppervlak met gestabiliseerd Fermi-niveau (fig. 14). Indien I_{ads} vol-

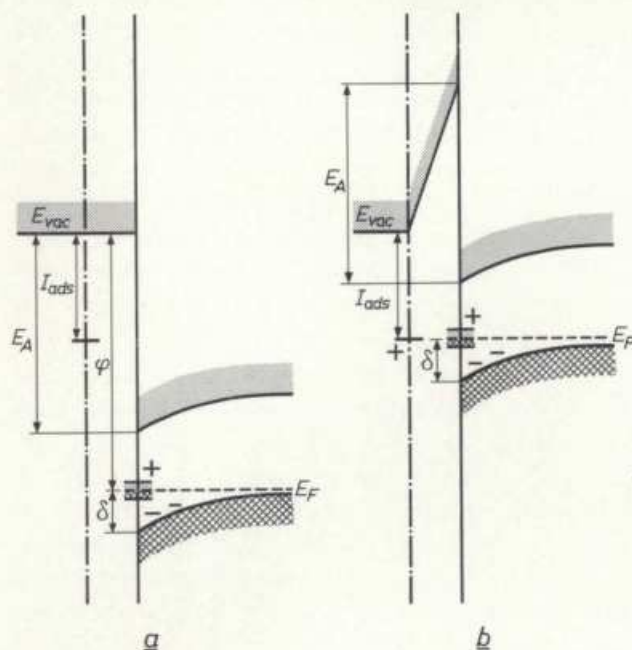


Fig. 14. De adsorptie van metaal aan een P -halfgeleider met gestabiliseerd Fermi-niveau. Is de ionisatie-energie I_{ads} van een geadsorbeerd atoom kleiner dan φ van de halfgeleider zonder metaal (zie a), dan staan de metaal atomen elektronen af aan de oppervlakniveaus. De gevormde dipool laag verhoogt de niveaus in de halfgeleider ten opzichte van vacuüm. In de optimale situatie (b) is weer $\varphi = I_{ads}$.

doende laag is, zullen de metaal atomen hun elektron afstaan aan de oppervlaktoestanden ter hoogte van het Fermi-niveau (fig. 14a). De geadsorbeerde ionen vormen nu met de negatieve oppervlaklading die hierdoor ontstaat een dipool laag, waardoor de potentiaal in de halfgeleider stijgt ten opzichte van vacuüm. Bij voortschrijdende adsorptie wordt ten slotte een maximale verlaging bereikt als het Fermi-niveau gestegen is tot I_{ads} beneden vacuümniveau (fig. 14b). Daarna is er voor de geadsorbeerde atomen geen aanleiding meer hun elektron af te staan. In deze situatie is de thermische uittree-arbeid weer $\varphi = I_{ads}$. Doordat het Fermi-niveau gestabiliseerd is ten opzichte van de banden aan

het oppervlak, ligt voor zwak gedoteerd materiaal de roodgrens nu bij $E_d = I_{ads} + \delta$. Voor sterk P -gedoteerd materiaal vinden we weer $E_d \approx I_{ads}$.

Het gedrag van sommige halfgeleiders is niet geheel in overeenstemming met dit model. Is het oppervlak van deze materialen schoon, dan is het Fermi-niveau niet gestabiliseerd, maar bij adsorptie van metaal atomen gedraagt het oppervlak zich alsof het Fermi-niveau wel gestabiliseerd is. Hier worden dus kennelijk ten gevolge van de adsorptie van vreemde atomen extra-oppervlakniveaus gecreëerd. Galliumarsenide is een typisch voorbeeld van een dergelijke halfgeleider^[16]. Voor dit verschijnsel is nog geen bevredigende verklaring gevonden.

Is men op zoek naar een fotokatode met een lage drempelenergie, dan moet men, blijkens het voorgaande, een sterk P -gedoteerd materiaal kiezen en dit bedekken met metaal atomen waarvoor I_{ads} klein is; het al of niet gestabiliseerd zijn van het Fermi-niveau is daarbij niet van invloed op de drempelenergie; deze wordt gelijk aan I_{ads} .

Het laagst ligt I_{ads} voor cesium, nl. bij ongeveer 1,4 eV (0,90 μm golflengte), vrijwel onafhankelijk van het substraat.

Voor P -silicium bedekt met Cs werd deze waarde inderdaad gevonden als drempel voor de valentieband-emissie^[9]. Door variatie van de volumedotering kan de uittreediepte voor elektronen in het desbetreffende energiegebied worden geschat. Het resultaat is $d \approx 20$ nm, hetgeen ook voor „echte” fotokathodes wordt gevonden^[15].

Het rendement van P -silicium met Cs is echter zeer laag ($< 1\%$). Dit kunnen we toeschrijven aan het feit dat de elektronovergangen in Si die door licht met een foton-energie van 1,4 eV of iets groter worden veroorzaakt, *indirecte overgangen* zijn. Dit zijn overgangen tussen toestanden met *verschillende impuls*, waarbij het elektron impuls uitwisselt met de roostertrillingen. In een diagram waarin de energie E tegen de impuls k is uitgezet (zie fig. 15) worden deze voorgesteld door een scheve pijl. Dat het rendement nadelig beïnvloed wordt, ziet men als volgt. 1) De overgangswaarschijnlijkheid voor een indirecte overgang is zeer klein. Dit in tegenstelling met die voor een *directe overgang*, waarbij de impuls behouden blijft (waarbij dus geen roostertrillingen nodig zijn om de impulsbalans te doen kloppen). Hierdoor is de absorptie van het desbetreffende licht zwak, en het licht wordt slechts voor een klein gedeelte in de uittreelaag geabsorbeerd. In Si is de indringdiepte voor dit licht omstreeks 1 μm , dus zeer veel groter dan de gevonden uittreediepte van 20 nm. Het grootste gedeelte van de geëxciteerde elektronen bereikt het oppervlak dus niet, en draagt derhalve niet bij tot de foto-emissie. 2) Zelfs van het in de uit-

[16] J. J. Scheer en J. van Laar, Solid State Comm. 5, 303, 1967.

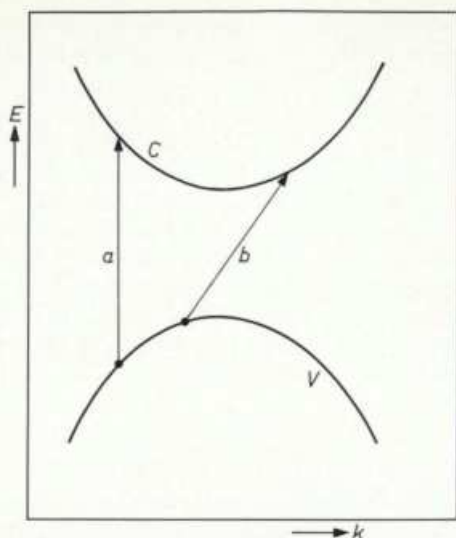


Fig. 15. Energie E als functie van de impuls k voor elektronen in een halfgeleider. C is de geleidingsband, V de valentieband. a is een directe overgang, b een indirecte.

treelaag geabsorbeerde licht is een groot gedeelte niet effectief. Immers, in principe kan, bij een gegeven $h\nu$, het elektron van elke toestand in de valentieband overgaan naar elke toestand in de geleidingsband, mits het energieverschil klopt. Bij een groot percentage van deze overgangen is de eindtoestand van het elektron een toestand in de geleidingsband beneden E_{vac} (zie fig. 16). Dit zijn de zg. concurrerende overgangen.

Na deze opmerkingen ligt het voor de hand halfgeleiders te beschouwen waarbij directe overgangen de relevante overgangen zijn. Een bezwaar als punt (2) hierboven treedt dan niet op: bij een gegeven $h\nu$ is er

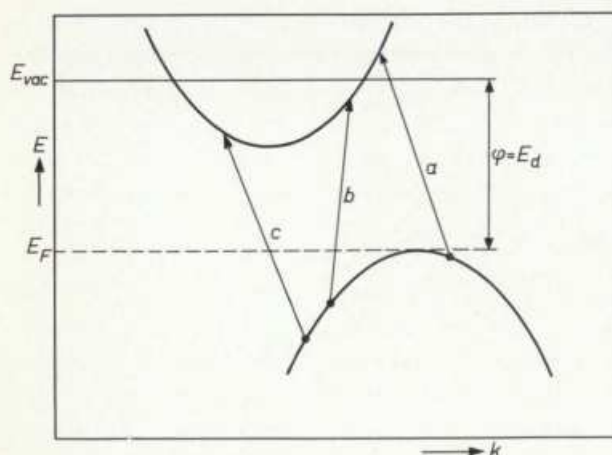


Fig. 16. Indirecte overgangen in silicium met sterke P -doting (E_F ligt bij de top van de valentieband), bedekt met Cs ($\varphi = E_{vac} - E_F = 1,4$ eV). a een overgang waarbij het elektron een energie krijgt boven E_{vac} ; dit elektron kan eventueel worden geëmitteerd; b en c concurrerende overgangen, waarbij het geëxciteerde elektron niet geëmitteerd kan worden. Het energieverschil $h\nu$ is voor a , b en c gelijk, en groter dan $E_d = 1,4$ eV.

in het algemeen maar één stel toestanden in de valentie- en geleidingsband met dezelfde impuls; er zijn geen concurrerende (directe) overgangen. Wat punt (1) betreft: in het algemeen wordt bij directe overgangen een sterkere lichtabsorptie gevonden, ten gevolge van het feit dat de waarschijnlijkheid voor een directe overgang zoveel groter is dan die voor een indirecte. Daar staat tegenover dat het aantal mogelijke indirecte overgangen wel eens veel groter zou kunnen zijn dan het aantal mogelijke directe.

Laten we ons beperken tot de eenvoudige situatie waarbij de extrema van de twee banden bij dezelfde k -waarde liggen. We beschouwen weer halfgeleiders die sterk P -gedoteerd zijn, zodat E_F samenvalt met de top van de valentieband, en die bedekt zijn met Cs , zodat $E_{vac} - E_F = \varphi = 1,4$ eV. In fig. 17 zijn drie gevallen geschetst: a) $E_g > \varphi$, b) $E_g = \varphi$, c) $E_g < \varphi$. Geval (a) is ongunstig; immers, het elektron moet eerst in de geleidingsband komen vóór het geëmitteerd kan worden; voor de drempel E_d geldt dus $E_d = E_g > \varphi$. Ook in geval (c) wordt de drempel naar het blauw verschoven, en wel doordat het snijpunt van E_{vac} met de geleidingsband correspondeert met een valentiebandniveau beneden E_F . Alleen in geval (b) is E_d niet groter dan, maar gelijk aan φ . Hieruit volgt dat we halfgeleiders moeten kiezen waarvoor de bandafstand die relevant is voor directe overgangen, de zg. optische bandafstand, ongeveer gelijk is aan 1,4 eV. (Uit fig. 17c kan men bovendien nog afleiden dat, bij een gegeven $E_g < \varphi$, E_d des te dichter φ benadert naarmate de valentieband vlakker en de geleidingsband spitsier is, met andere woorden, naarmate de effectieve massa van de gaten in de valentieband groter en die van de elektronen in de geleidingsband kleiner is.)

Halfgeleiders waarvan de bandafstand niet al te veel verschilt met de φ van 1,4 eV voor met Cs bedekt materiaal, zijn $CdTe$ ($E_g = 1,5$ eV), $GaAs$ ($E_g = 1,35$ eV) en InP ($E_g = 1,29$ eV). $CdTe$ valt direct af, aangezien het nodige sterk P -gedoteerde materiaal niet te maken is. De hoop dat de absorptie van het beschouwde licht sterker is dan bij Si , doordat we met directe overgangen te maken hebben, gaat bij de twee andere materialen niet in vervulling: de indringdiepte voor licht met $h\nu$ -waarden iets groter dan E_g is, evenals bij Si , van de orde van 1 μm .

Deze indringdiepte is veel te groot zolang men met uittreediepten van 10 nm te maken heeft. Dit is echter niet van toepassing op de gevallen van fig. 17a en b. Daar ligt namelijk de onderkant van de geleidingsband in het volume boven het vacuümniveau (fig. 17a) of valt daarmee samen (fig. 17b). Derhalve zijn elektronen in de geleidingsband met thermische energie reeds in staat om in het vacuüm te ontsnappen. Met andere woorden, geëxciteerde elektronen kunnen nog geëmit-

teerd worden nadat ze hun kinetische energie in de geleidingsband door botsingen geheel hebben verloren. De uittreediepte wordt dus niet meer bepaald door de vrije weglengte van energierijke elektronen maar door de diffusie-recombinatielengte. Deze is omstreeks $0,1-1 \mu\text{m}$. In deze gevallen is een indringdiepte van $1 \mu\text{m}$ voor het licht dus zeer redelijk. Sterk P -gedoteerd en

Aanhangsel: Berekening van de invloed van volumedotering op de foto-emissie van silicium

We kiezen een halfgeleider van het type P , en een coördinatenstelsel waarbij de x -as loodrecht staat op het oppervlak van de halfgeleider; op het oppervlak is $x = 0$, in het inwendige is $x > 0$.

We voeren nu de volgende veronderstellingen in.

1) De ontsnappingskans van een elektron, geëxciteerd op af-

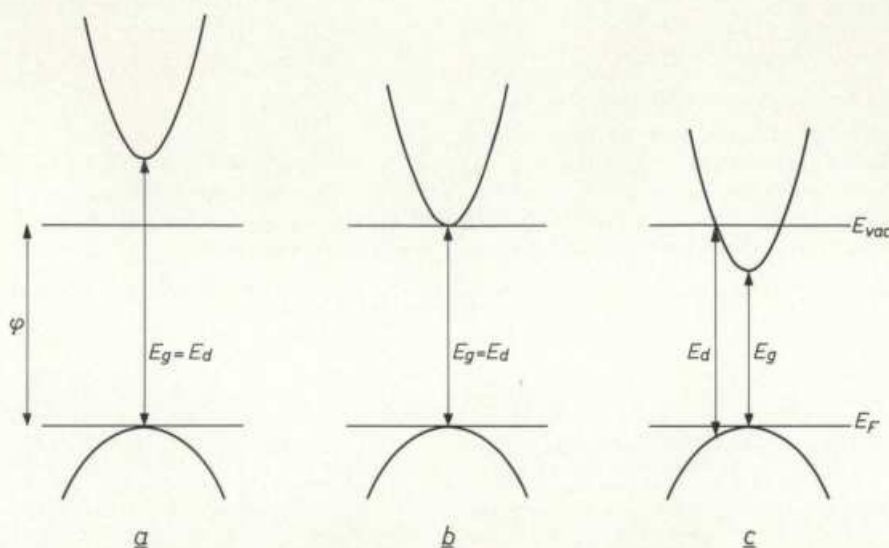


Fig. 17. Halfgeleiders met een eenvoudige bandenstructuur, sterk P -gedoteerd, met dezelfde waarde van φ (gegeven door het opgedampte metaal) maar met verschillende optische bandafstand E_g . a) $E_g > \varphi$, b) $E_g = \varphi$, c) $E_g < \varphi$. Alleen in geval (b) is de drempel voor directe overgangen gelijk aan φ ; zowel in (a) als in (c) is $E_d > \varphi$.

met Cs bedekt GaAs is een materiaal dat de situatie van fig. 17b dicht benadert.

Naar aanleiding van deze overwegingen zijn we er toe overgegaan een experimentele fotokatode te maken van GaAs, bedekt met Cs, hetgeen tot een verrassend goed resultaat heeft geleid. Voor het experiment werden monokristallen van GaAs gebruikt, met 3×10^{19} acceptors/cm³, die in vacuüm werden gespleten [17]. Uit de gemeten spectrale verdeling (fig. 18) blijkt dat de drempel voor foto-emissie 1,35 eV is ($0,90 \mu\text{m}$), zoals we ongeveer verwachtten. Aan de blauwe kant van het zichtbare spectrum ($0,4 \mu\text{m}$) is het rendement ongeveer 0,30 elektron per opvallend foton; bij 3,5 eV ($0,35 \mu\text{m}$) stijgt het zelfs tot 0,35. Na correctie voor gereflecteerd licht vindt men hieruit een rendement van ongeveer 0,50 elektron per geabsorbeerd quantum, hetgeen het maximum is dat men kan verwachten (immers, de helft van de geëxciteerde elektronen gaat juist van het oppervlak af het materiaal in). De gevoeligheid voor licht met een kleurtemperatuur van 2850 °K is 500 $\mu\text{A/lm}$. Deze fotokatode is dus zelfs beter dan de Na₂K Sb-Cs-katode, die een roodgrens van $0,82 \mu\text{m}$ en een gevoeligheid van 300 $\mu\text{A/lm}$ heeft.

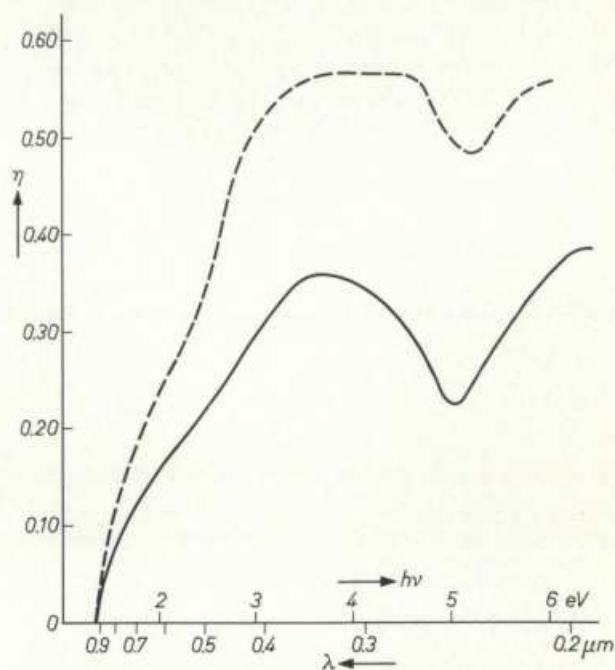


Fig. 18. De spectrale verdeling van het rendement η van de foto-emissie van P -GaAs (3×10^{19} acceptors/cm³) bedekt met Cs. De getrokken curve geeft het rendement in elektronen per opvallend foton, de gestreepte curve het rendement in elektronen per geabsorbeerd foton.

[17] J. J. Scheer en J. van Laar, Solid State Comm. 3, 189, 1965.

stand x van het oppervlak, heeft de vorm $\exp(-x/d)$, waarin de uittreediepte d onafhankelijk is van de energie van het geëxciteerde elektron.

2) De intensiteit van het licht op afstand x van het oppervlak wordt gegeven door $I_0 \exp(-x/m)$, waarin de indringdiepte m onafhankelijk is van de foton-energie.

3) De foto-emissie van een kristal met rechte banden wordt gegeven door $y = C(h\nu - E_0)^{3/2}$, zoals wij empirisch vonden.

De bijdrage Δy tot de foto-emissie afkomstig van een laagje met dikte Δx op afstand x van het oppervlak wordt dan bij rechte banden gegeven door:

$$\Delta y(x) = A(h\nu - E_0)^{3/2} e^{-x/L} \Delta x,$$

waarin $L^{-1} = d^{-1} + m^{-1}$, terwijl A een willekeurige constante is.

Stel nu daarentegen dat ten gevolge van bandkromming de valentieband op plaats x het bedrag $\delta E(x)$ naar hogere energie is verschoven ten opzichte van zijn positie aan het oppervlak. We maken nu de bijkomende veronderstelling dat de bijdrage tot de foto-emissie onafhankelijk is van de toestand in de geleidings-

band die het geëxciteerde elektron bezet. Dan wordt bij gekromde banden:

$$\Delta y(x) = A [h\nu + \delta E(x) - E_0]^{3/2} e^{-x/L} \Delta x, \quad (3)$$

Voor een Schottky-laag geldt volgens verg. (1) en (2):

$$\delta E(x) = e [V(x_0) - V(x)] = \Delta E \left[1 - \left(\frac{x - x_0}{x_0} \right)^2 \right], \quad (4)$$

als $\Delta E = e\Delta V$ de totale bandkromming voorstelt.

Substitutie van (4) in (3) en integratie over x levert:

$$y(h\nu) = A \int_0^{x_0} \left[h\nu - E_0 + \Delta E \left\{ 1 - \left(\frac{x - x_0}{x_0} \right)^2 \right\} \right]^{3/2} e^{-x/L} dx + \Delta E L (h\nu - E_0 + \Delta E)^{3/2} e^{-x_0/L}.$$

De laatste term in deze formule is afkomstig van het deel van het kristal buiten het ruimteladingsgebied.

De waarde van de integraal kan bij gegeven x_0 , ΔE en L slechts numeriek worden bepaald.

Samenvatting. De oppervlakeigenschappen van een halfgeleider kunnen worden bestudeerd via de foto-emissie van het materiaal. De spectrale verdeling van de opbrengst aan foto-elektronen werd gemeten aan in vacuüm gespleten monokristallen van Si en van GaAs bij P - en N -dotingen van verschillende sterkte. De resultaten worden geïnterpreteerd in termen van het bandenmodel, waarin bandkromming aan het oppervlak kan optreden door ruimtelading afkomstig van oppervlaktoestanden, en, bij een overmaat van oppervlaktoestanden, stabilisatie van het Fermi-niveau aan het oppervlak in de oppervlakniveaus. De geëmitteerde elektronen zijn afkomstig uit een oppervlaklaag ter dikte d , de uittreediepte. Bij zwak gedoteerd Si is er „hoofdemissie” uit de valentieband en „staartemissie” uit de oppervlaktoestanden. In Si is het Fermi-niveau gestabiliseerd; bij toenemende dotering wordt de bandkrommingslaag ten slotte dunner dan de uittreediepte; dit verklaart de waargenomen verandering in de spectrale

verdeling van de emissie. Voor GaAs is de conclusie dat er vrijwel geen oppervlakniveaus zijn, geen bandkromming en geen stabilisatie van het Fermi-niveau. Voor foto-emissie bij zichtbaar licht is de drempelenergie van vrijwel alle halfgeleiders te hoog (ca. 5 eV); deze kan men verlagen door middel van adsorptie van metaalatomen, b.v. Cs (tot 1,4 eV). Het rendement van met Cs bedekt P -Si is klein door a) een te kleine absorptiecoëfficiënt, b) „concurrerende overgangen” die niet tot emissie leiden. Van sterk P -gedoteerd en met Cs bedekt GaAs kan men verwachten dat het een goede fotokatode is voor zichtbaar licht, aangezien de concurrerende overgangen van weinig betekenis zijn en de uittreediepte relatief zeer groot is doordat de geleidingsband op de hoogte van het vacuümniveau ligt. Experimenteel is dit bevestigd: een fotokatode van deze samenstelling heeft een roodgrens van 0,9 μm , en bij 0,35 μm het zeer opmerkelijke rendement van 0,35 elektron per opvallend foton.

Recente wetenschappelijke publikaties

Deze publikaties zijn afkomstig van medewerkers van laboratoria en fabrieken, behorende tot of samenwerkende met ondernemingen van het Philipsconcern, in het bijzonder van medewerkers van de navolgende research-laboratoria:

Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven	<i>E</i>
Mullard Research Laboratories, Redhill (Surrey), Engeland	<i>M</i>
Laboratoires d'Electronique et de Physique Appliquée, Limeil-Brévannes (S.O.), Frankrijk	<i>L</i>
Philips Zentrallaboratorium GmbH, Laboratorium Aken, Weisshausstrasse, 51 Aachen, Duitsland	<i>A</i>
Philips Zentrallaboratorium GmbH, Laboratorium Hamburg, Vogt-Kölln-Strasse 30, 2 Hamburg-Stellingen, Duitsland	<i>H</i>
MBLE Laboratoire de Recherche, 2 avenue Van Becelaere, Brussel 17 (Boitsfort), België.	<i>B</i>

Van de meeste dezer publikaties zullen binnenkort overdrukken beschikbaar zijn. Men kan deze aanvragen bij het betrokken laboratorium (zie de codeletter) of bij de Administratie van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

- G. A. Acket & H. 't Lam:** Behaviour of *n*-type gallium arsenide in strong microwave fields. *Electronics Letters* **3**, 258-259, 1967 (No. 6). *E*
- P. Baeyens & G. Krijl:** Philips formaldehyde bright tin. *Trans. Inst. Metal Finishing* **45**, 115-121, 1967 (No. 3).
- G. Blasse & A. Bril:** Energy transfer from trivalent rare earth ions to Cr^{3+} . *Physics Letters* **25A**, 29-30, 1967 (No. 1). *E*
- G. Blasse & J. de Vries:** On the Eu^{3+} fluorescence of mixed metal oxides, VI. Temperature dependence of the fluorescence. *J. Electrochem. Soc.* **114**, 875-877, 1967 (No. 8). *E*
- R. Bleekrode & C. van Trigt:** Spectroscopic determination of $\text{Cs}(6^2P_{1/2})$ excited state concentrations in Cs-Ar low-pressure gas discharges. *Appl. Phys. Letters* **10**, 352-354, 1967 (No. 12). *E*
- J. Borne:** Dispositif électronique d'aide à l'enseignement. *Onde électr.* **47**, 682-685, 1967 (No. 482). *L*
- P. C. Brandon:** Temperature features of enzymes affecting Crassulacean acid metabolism. *Plant Physiology* **42**, 977-984, 1967 (No. 7).
- J. C. Brice:** Diffusive and kinetic processes in growth from solution. *J. Crystal Growth* **1**, 161-163, 1967 (No. 3). *M*
- J. van den Broek:** The electrical behaviour of vapour-deposited lead-monoxide layers. *Philips Res. Repts.* **22**, 367-374, 1967 (No. 4). *E*
- G. Brouwer:** Control of the surface potential of germanium by means of a variable pH electrolyte containing hydrogen peroxide and potassium chloride. *J. Electrochem. Soc.* **114**, 743-748, 1967 (No. 7). *E*
- H. A. C. M. Bruning:** Homogeneity regions and superconducting transition temperatures in the system V-V₃Si. *Philips Res. Repts.* **22**, 349-354, 1967 (No. 4). *E*
- P. Chevalier:** Photomultiplicateur à haute résolution utilisant un multiplicateur semi-conducteur. *Nucl. Instr. Meth.* **50**, 346-348, 1967 (No. 2). *L*
- A. Cohen:** On methods in the analysis of speech perception. *Synthese* **17**, 331-343, 1967. *E*
- J. A. W. van der Does de Bye:** The role of acceptors in the luminescence of *n*-type GaAs. *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1485-1491, 1967 (No. 8). *E*
- F. C. M. Driessens:** Place and valence of the cations in Mn_3O_4 and some related manganates. *Inorg. chim. Acta* **1**, 193-201, 1967 (No. 1). *E*
- W. Ermrich & A. van Oostrom:** Experimental evidence for tunnel-resonance effects in field electron emission. *Solid State Comm.* **5**, 471-474, 1967 (No. 6). *A, E*
- J.-M. Goethals:** Cyclic error-locating codes. *Information and Control* **10**, 378-385, 1967 (No. 4). *B*
- C. A. A. J. Greebe, W. F. Druyvesteyn & W. J. A. Goossens:** Use of electromagnetic resonances in flat metal boxes for the measurement of d.c. size effects. *Physics Letters* **24A**, 727-728, 1967 (No. 13). *E*
- C. Haas, A. M. J. G. van Run, P. F. Bongers & W. Albers:** The magnetoresistance of *n*-type CdCr_2Se_4 . *Solid State Comm.* **5**, 657-661, 1967 (No. 8). *E*
- J. Haisma:** Enige karakteristieke eigenschappen van het actieve medium van gaslasers. *Ned. T. Natuurk.* **33**, 105-124, 1967 (No. 4/5). *E*
- P. Hansen, J. K. Vogel & G. Winkler:** Das Verhalten der Spinwellenlinienbreite beim Einbau von Seltenen Erden in YIG und von Übergangsmetallen in Spinell-ferrite. *Z. angew. Physik* **23**, 190-193, 1967 (No. 3). *H*

- P. A. H. Hart & L. Kranenbarg:** Crystal-mixer noise as a function of temperature at 1400 MHz. Philips Res. Repts. **22**, 402-418, 1967 (No. 4). *E*
- J. Hasker:** Short-length oscilloscope tubes with a high deflection sensitivity by bending the electron beam. Philips Res. Repts. **22**, 419-442, 1967 (No. 4). *E*
- H. Hörster, H. Lydtin, O. Reifenschweiler & K. G. Fröhner:** Bildung und Transport kleiner Teilchen bei Verdampfungsvorgängen in Gegenwart von Inertgasen. Z. angew. Physik **22**, 203-208, 1967 (No. 3). *A, E*
- R. J. Klein Wassink:** Enkele fundamentele aspecten van de bevochtiging bij het solderen. Lastechniek **33**, 173-175, 1967 (No. 9). *E*
- A. J. Lambell:** Experimental information-storage filter. Proc. Instn. Electr. Engrs. **114**, 1185-1192, 1967 (No. 9). *M*
- W. Lems:** Magnetic properties of electrodeposited FeNi films, I. Philips Res. Repts. **22**, 388-401, 1967 (No. 4). *E*
- J. Liebertz & C. J. M. Rooymans:** Phase behaviour of Li_2MoO_4 at high pressures and temperatures. Solid State Comm. **5**, 405-409, 1967 (No. 5). *A, E*
- E. A. Muijderland:** Analysis and design of spiral-groove bearings. Trans. ASME: J. Lubrication Technology **1**, 291-306, 1967 (No. 3). *E*
- G. T. M. Neelen:** De Philips-Stirlingmotor. Van klassiek idee tot moderne krachtbron. Schip en Werf **34**, 407-421, 1967 (No. 17). *E*
- A. K. Niessen, F. A. Staas & C. H. Weijzenfeld:** The Hall angle of various superconducting niobium-tantalum alloys in the mixed state. Physics Letters **25A**, 33-35, 1967 (No. 1). *E*
- C. van Opdorp & J. Vrakking:** Photo-effects in isotype heterojunctions. Solid-State Electronics **10**, 955-971, 1967 (No. 9). *E*
- G. Pietri:** Les photomultiplicateurs en physique nucléaire: limites qu'ils introduisent dans la précision des mesures. Bull. Instr. nucl. No. 29, suppl. au Bull. Inform. sci. techn. C.E.A. No. 115, p. 36-50, 1967. *L*
- A. Rabenau, H. Rau & P. Eckerlin:** A halogen-deficient phase in the system tellurium-iodine. Angew. Chemie: Int. Edit. in English **6**, 706, 1967 (No. 8); German Edit. **79**, 688, 1967 (No. 15). *A*
- H. Rau & A. Rabenau:** Hydrothermalsynthese von CuS und CuSe in 48%iger HBr. Mat. Res. Bull. **2**, 609-614, 1967 (No. 6). *A*
- J. C. Richard & P. Saget:** Diagrammes de diffraction d'électrons lents obtenus sur monocristaux d'halogénures alcalins au moyen d'un dispositif expérimental simple. Le Vide **22**, 99-104, 1967 (No. 128). *L*
- H.-D. Rüpke:** Magnetodynamische Eigenschwingungen in anisotropen Ferriteinkristallen. Z. angew. Physik **23**, 194-199, 1967 (No. 3). *H*
- P. Schnabel:** Vierpunktmethode zur Messung der elektrischen Widerstandsanisotropie. Z. angew. Physik **22**, 136-140, 1967 (No. 2). *A*
- J. F. Schouten:** Behavior, physiology and model. Communication: Concepts and Perspectives, 2nd Int. Symp. Comm. Theory Res., 1966, p. 181-190; 1967. *E*
- G. Schulten & J. P. Stoll:** A high-precision wideband wavemeter for millimeter waves. IEEE Trans. MTT-**15**, 430-431, 1967 (No. 7). *H*
- H. Severin & J. P. Stoll:** Permeabilität einiger Ferrite mit magnetischen Verlusten im Bereich der Zentimeter- und Millimeterwellen. Z. angew. Physik **23**, 209-212, 1967 (No. 3). *H*
- M. Sintzoff:** Existence of a van Wijngaarden syntax for every recursively enumerable set. Ann. Soc. Scient. Bruxelles **81**, 115-118, 1967 (No. 2). *B*
- L. A. Æ. Sluyterman:** Reversible inactivation of papain by cyanate. Biochim. biophys. Acta **135**, 439-449, 1967 (No. 3). *E*
- L. A. Æ. Sluyterman:** The effect of methanol, urea and other solutes on the action of papain. Biochim. biophys. Acta **139**, 418-429, 1967. *E*
- L. A. Æ. Sluyterman:** The activation reaction of papain. Biochim. biophys. Acta **139**, 430-438, 1967. *E*
- D. R. Tilley:** Proximity effect of a superconductor on an antiferromagnetic metal. Physik kondens. Materie **6**, 236-242, 1967 (No. 3). *M*
- J. Verweel:** Über die Blochwände in Zn_2Y -Einkristallen. Z. angew. Physik **23**, 200-204, 1967 (No. 3). *H*
- W. L. Wanmaker & J. W. ter Vrugt:** Luminescence of alkaline-earth pyrophosphates, activated with divalent europium. Philips Res. Repts. **22**, 355-366, 1967 (No. 4).
- J. G. W. van de Waterbeemd & G. W. van Oosterhout:** Effect of the mobility of metal atoms on the structure of thin films deposited at oblique incidence. Philips Res. Repts. **22**, 375-387, 1967 (No. 4). *E*
- W. J. Witteman:** A sealed-off Michelson type CO_2 laser for diagnostic studies of gaseous plasmas. Appl. Phys. Letters **10**, 347-349, 1967 (No. 12). *E*